

SÉRIE A, N° 722.

N° D'ORDRE :

1486.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Émile ANDRÉ,

Pharmacien des hôpitaux de Paris (Hôpital Beaujon),  
Préparateur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

*3/4*  
Soutenu le ~~novembre~~ 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER, *Président.*

LEDUC, } *Examineurs.*  
BLAISE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912



SÉRIE A, N° 722.

N° D'ORDRE :

1486.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

**M. Émile ANDRÉ,**

Pharmacien des hôpitaux de Paris (Hôpital Beaujon),  
Préparateur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *3 Xbre* ~~novembre~~ 1912, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER, *Président.*  
LEDUC, }  
BLAISE, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

|                         |                               |                                                   |
|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|
|                         | MM.                           |                                                   |
| Doyen.....              | P. APPELL, Professeur..       | Mécanique rationnelle.                            |
| Doyen honoraire.....    | G. DARBOUX.....               | Géométrie supérieure.                             |
| Professeurs honoraires. | Ch. WOLF.                     |                                                   |
|                         | J. RIBAN.                     |                                                   |
|                         | LIPPMANN.....                 | Physique.                                         |
|                         | BOUTY.....                    | Physique.                                         |
|                         | BOUSSINESQ.....               | Physique mathématique et Calcul des probabilités. |
|                         | PICARD.....                   | Analyse supérieure et Algèbre sup.                |
|                         | Y. DELAGE.....                | Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.              |
|                         | Gaston BONNIER.....           | Botanique.                                        |
|                         | DASTRE.....                   | Physiologie.                                      |
|                         | KÖNIGS.....                   | Mécanique phys. et expérimentale.                 |
|                         | VELAIN.....                   | Géographie physique.                              |
|                         | GOURSAT.....                  | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                         | HALLER.....                   | Chimie organique.                                 |
|                         | JOANNIS.....                  | Chimie (Enseignement P. C. N.).                   |
|                         | JANET.....                    | Physique (Enseignement P. C. N.).                 |
|                         | WALLERANT.....                | Minéralogie.                                      |
|                         | ANDOYER.....                  | Astronomie physique.                              |
| Professeurs.....        | PAINLEVÉ.....                 | Mathématiques générales.                          |
|                         | HAUG.....                     | Géologie.                                         |
|                         | HOUSSAY.....                  | Zoologie.                                         |
|                         | H. LE CHATELIER.....          | Chimie.                                           |
|                         | Gabriel BERTRAND.....         | Chimie biologique.                                |
|                         | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale.                                |
|                         | CAULLERY.....                 | Zool. (Évolution des êtres organisés).            |
|                         | C. CHABRIÉ.....               | Chimie appliquée.                                 |
|                         | G. URBAIN.....                | Chimie.                                           |
|                         | Émile BOREL.....              | Théorie des fonctions.                            |
|                         | MARCHIS.....                  | Aviation.                                         |
|                         | Jean PERRIN.....              | Chimie physique.                                  |
|                         | G. PRUVOT.....                | Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.                |
|                         | MATRUCHOT.....                | Botanique.                                        |
|                         | H. ABRAHAM.....               | Physique.                                         |
|                         | CARTAN.....                   | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                         | N.....                        | Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.            |
|                         | PUISEUX.....                  | Mécanique et Astronomie.                          |
|                         | LEDUC.....                    | Physique.                                         |
|                         | MICHEL.....                   | Minéralogie.                                      |
|                         | HEROUARD.....                 | Zoologie.                                         |
|                         | Léon BERTRAND.....            | Géologie.                                         |
| Professeurs adjoints... | Rémy PERRIER.....             | Zoologie (Enseignement P. C. N.).                 |
|                         | MOLLIARD.....                 | Physiologie végétale.                             |
|                         | COTTON.....                   | Physique.                                         |
|                         | LESPIEAU.....                 | Chimie.                                           |
|                         | GENTIL.....                   | Pétrographie.                                     |
|                         | SAGNAC.....                   | Physique (Enseignement P. C. N.).                 |
|                         | PEREZ.....                    | Zoologie (Évolution des êtres organisés).         |
| Secrétaire.....         | D. TOMBECK.                   |                                                   |

A

M. LE PROFESSEUR CH. MOUREU,

MEMBRE DE L'INSTITUT ET DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,  
PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Témoignage de profonde gratitude  
et de respectueux dévouement.



---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

## RECHERCHES

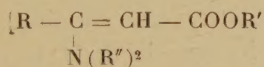
SUR QUELQUES

# COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES.

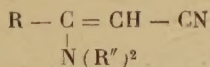
---

## INTRODUCTION.

En 1899, Ruhemann et Cunnington <sup>(1)</sup> ont montré que la triple liaison acétylénique  $\text{— C} \equiv \text{C —}$  est susceptible, lorsqu'elle est voisine de la fonction éther-sel, de fixer les amines secondaires pour donner des amino-éthers-sels éthyléniques  $\beta$  substitués de formule générale



En 1906, Moureu et Lazennec <sup>(2)</sup> ont appliqué aux nitriles acétyléniques  $\text{R — C} \equiv \text{C — CN}$  la même réaction. Ils ont constaté que ces composés fixaient, eux aussi, les amines primaires et secondaires pour donner des amino-nitriles éthyléniques  $\beta$  substitués



---

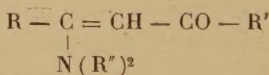
<sup>(1)</sup> *Journal of the chem. Soc.*, t. LXXV, p. 954.

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXV, p. 1179-1190.

Ruhemann et Cunnington avaient cru, tout d'abord, que les amino-éthers-sels éthyléniques  $\beta$  substitués avaient des propriétés basiques et donnaient avec l'acide chlorhydrique des chlorhydrates. Moureu et Lazennec ont montré que si l'on fait agir l'acide chlorhydrique sur ces combinaisons, le chlorhydrate qui prend naissance est celui de l'amine primitivement fixée sur la triple liaison et que cette réaction s'accompagne de la formation d'un éther  $\beta$  cétonique  $R - CO - CH^2 - COO R'$ .

Par une réaction en tous points comparable, l'acide chlorhydrique transforme également les amino-nitriles éthyléniques  $\beta$  substitués en chlorhydrate d'amine et nitriles  $\beta$  cétoniques,  $R - CO - CH^2 - CN$ .

Le groupement fonctionnel  $-CO-$  devait, très vraisemblablement, conférer à la triple liaison acétylénique  $-C \equiv C-$ , placée dans son voisinage, la propriété de fixer les amines en donnant des amino-cétones éthyléniques  $\beta$  substituées



L'action des acides devait transformer ces combinaisons en  $\beta$  dicétones et chlorhydrate d'amine. C'est cette double hypothèse que, sur les conseils de M. le professeur Moureu, je me suis efforcé de vérifier.

L'étude des cétones acétyléniques comporte naturellement celle des moyens pratiques de préparer ces corps. Les recherches de Nef <sup>(1)</sup>, de Moureu et Delange <sup>(2)</sup>, Moureu et Brachin <sup>(3)</sup>, nous ont appris qu'on les obtient par deux méthodes différentes :

(<sup>1</sup>) *Liebig's Annalen*, t. CCCVIII, 1899, p. 264-328.

(<sup>2</sup>) *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXV, p. 302-418.

(<sup>3</sup>) *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, p. 170-343 ; t. XXXIII, p. 131-142-147.

1<sup>o</sup> Action des carbures acétyléniques sodés  $R-C\equiv C-Na$  sur les chlorures d'acides  $R-CO-Cl$ .

2<sup>o</sup> Action des mêmes carbures sodés sur les éthers-sels  $R-COO C^2 H^5$ .

Les carbures acétyléniques vrais, matière première de ces préparations, ne sont pas eux-mêmes des corps d'un accès facile. Le point de départ de mes recherches devait donc nécessairement porter sur les méthodes de préparation de ces derniers composés.

Dans une première Partie, j'étudierai la préparation du phénylacétylène et des carbures acétyléniques vrais, en général.

La deuxième Partie comportera l'étude de la transformation de ces carbures en cétones acétyléniques.

Le troisième Chapitre nous conduira à l'étude de l'action des amines primaires et secondaires sur les cétones acétyléniques.

L'étude des combinaisons obtenues par réaction réciproque de ces deux séries de corps terminera le présent travail. Les recherches qu'il a nécessitées ont été effectuées, en partie, dans le laboratoire de M. le professeur Moureu à l'École supérieure de Pharmacie, en partie dans mon laboratoire de l'hôpital Beaujon. Au maître bienveillant, dont les conseils m'ont guidé et soutenu, je suis heureux d'adresser, ici, l'expression de ma profonde reconnaissance.

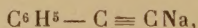
---

## CHAPITRE I.

### Préparation du phénylacétylène et de quelques autres carbures acétyléniques vrais.

---

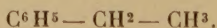
1. PHÉNYLACÉTYLÈNE. — Le principal carbure acétylénique que j'ai employé dans mes recherches est le phénylacétylène :  $C^6H^5 - C \equiv CH$ . La préparation en est relativement facile. En outre, le caractère nettement électronégatif que lui confère le groupement  $C^6H^5$ , placé au voisinage de sa triple liaison, permet de le transformer, avec une facilité toute particulière, en son dérivé sodé



terme de passage dans la préparation des cétones acétyléniques.

La méthode qui m'a servi à obtenir des quantités importantes de phénylacétylène est celle indiquée par Moureu et Delange <sup>(1)</sup>. Je ne reviendrai pas sur les méthodes antérieurement décrites par Morgan, Glaser, Nef; elles ont été l'objet d'une étude très détaillée de la part des deux auteurs précités.

Le point de départ de la préparation est l'éthylbenzène



Darzens <sup>(2)</sup> l'a obtenu avec de très bons rendements en appliquant la méthode d'hydrogénation de Sabatier et

---

<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXV, p. 311. — *Annales de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. XXV, février 1902.

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXIII, 1905, p. 14.

Senderens à l'acétophénone. L'éthylbenzène est devenu, de ce fait, un carbure facile à préparer et d'un prix de revient relativement minime. Moureu et Delange ont décrit en détail le procédé de bromuration de ce carbure qui conduit au bromure de styrolène



je n'y reviendrai pas. Il consiste à faire arriver goutte à goutte la quantité théorique de brome dans le carbure maintenu à une température voisine de son point d'ébullition.

Pour purifier le produit brut, ainsi obtenu, je l'ai fait cristalliser dans l'alcool à 80°. J'ai reconnu, par la suite, que cette pratique complique sans utilité la méthode et qu'elle peut même être nuisible. L'alcool réagit en effet sur le bromure de styrolène; j'ai retiré des eaux mères des quantités parfois très importantes (jusqu'à 70 pour 100 du produit brut) d'un liquide à odeur d'orange que je n'ai pas encore étudié.

L'action de la solution alcoolique de potasse sur le bromure de styrolène conduit, par élimination de  $2\text{H Br}$ , au phénylacétylène. Cette dernière partie de l'opération a été améliorée par Brachin <sup>(1)</sup> qui a montré qu'il était possible de diminuer considérablement la quantité de potasse et d'alcool, sans nuire en rien au rendement qui était alors de 40 pour 100. J'ai été assez heureux pour relever ce chiffre jusqu'à 58 pour 100, en modifiant légèrement cette dernière partie de la préparation. Voici, dans ses détails, le mode opératoire que j'ai suivi :

J'ai opéré chaque fois sur la quantité de bromure de styrolène brut obtenue en faisant arriver, goutte à goutte, 1000<sup>g</sup> de brome dans 330<sup>g</sup> d'éthylbenzène maintenu à l'ébullition à reflux. Le produit, fondu à la chaleur

---

(<sup>1</sup>) BRACHIN, *Thèse de Doctorat* de l'Université de Paris (Pharmacie), 1906.

du bain-marie, est versé dans un matras contenant une solution alcoolique de potasse à 18 pour 100. La quantité de potasse est calculée de façon à correspondre à la quantité théoriquement nécessaire augmentée de 5 pour 100. On chauffe à reflux pendant 45 minutes. Après refroidissement, on filtre sur un tampon de coton pour séparer le bromure de potassium qui s'est formé et l'on reçoit le liquide filtré dans 6<sup>l</sup> à 8<sup>l</sup> d'eau acidulée par  $\frac{1}{10}$  de son volume d'acide chlorhydrique pur du commerce. On épuise deux fois à l'éther. La séparation du liquide éthéré est très rapide et absolument nette. Par l'emploi de l'eau simple on obtient, au contraire, une séparation lente et incomplète; un produit floconneux abondant vient se placer au niveau de la séparation des deux liquides et les maintient en émulsion.

Pour la suite des opérations, je n'ai rien changé à la technique de Moureu et Delange : on sèche la solution éthérée et l'on distille l'éther. Il reste un résidu brun qu'on distille dans le vide. Tout ce qui passe avant 70° sous 12<sup>mm</sup> est mis à part; le résidu, réuni avec celui d'une ou plusieurs opérations précédentes, est traité à nouveau comme il vient d'être dit. La quantité de potasse employée est calculée comme si l'on avait à faire à du bromostyrolène



On renouvelle une troisième fois le même traitement sur les nouveaux résidus. Finalement, on fractionne le carbure brut en recueillant ce qui passe entre 142° et 145° à la pression ordinaire.

La substitution de l'eau acidulée à l'eau ordinaire, dans le traitement du produit de l'action de la potasse sur le bromure de styrolène, abrège la durée de l'opération et relève le rendement de 18 pour 100. J'ai obtenu, en partant de 1000<sup>g</sup> d'éthylbenzène, 560<sup>g</sup> de phénylacétylène bouillant à 141°-143°, soit 58 à 59 pour 100 du rendement théorique.

Postérieurement aux travaux de Moureu et Delange, Strauss <sup>(1)</sup> a repris l'étude de la préparation du phénylacétylène.

Éliminant l'emploi de l'éthylbenzène, qu'il considère comme une matière première trop coûteuse et trop difficile à préparer <sup>(2)</sup>, cet auteur a repris la méthode proposée par Nef. Le point de départ est l'acide cinnamique. On chauffe le bibromure



avec du carbonate de soude en solution aqueuse; il y a élimination d'anhydride carbonique, formation de bromure de sodium et production de styrolène bromé



Celui-ci, traité à chaud par son poids de potasse en présence d'une proportion un peu moindre d'alcool absolu, perd les éléments de l'acide bromhydrique et il reste du phénylacétylène.

Moureu et Delange ont trouvé que la méthode donnait des résultats incertains, le rendement variant de 37 pour 100 à une proportion insignifiante. Strauss a indiqué que le phénylacétylène formé réagissait sur l'alcool en donnant de l'éther oxyde mixte de phénylvinyl et d'éthyl; il a précisé les détails opératoires permettant d'éviter cet écueil, et accuse pour le procédé un rendement de 61 pour 100. Malheureusement, le calcul est fait, non pas à partir de l'acide cinnamique, matière première réelle de la préparation, mais à partir du styrolène bromé, simple terme de passage.

Le même auteur a proposé, d'autre part, une modifica-

---

<sup>(1)</sup> *Liebig's Annalen*, t. CCCXLII, 1905, p. 190.

<sup>(2)</sup> On obtenait alors l'éthylbenzène par action du bromure d'éthyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre. La préparation, un peu longue, n'a rien de pénible.

tion à la préparation du phénylacétylène indiquée par Hollemann <sup>(1)</sup>, et qui consiste à décomposer par la chaleur l'acide phénylpropiolique  $C^6H^5-C\equiv C-COOH$ . Strauss a constaté que le sel de cuivre de ce dernier acide se décompose à 100° en donnant du phénylacétylène. Pratiquement, on sature par du bicarbonate de soude l'acide phénylpropiolique mis en suspension dans l'eau, on ajoute une solution de chlorure cuivrique, on porte à l'ébullition et l'on entraîne à la vapeur d'eau le carbure formé. Le rendement serait de 89 pour 100 calculé à partir de l'acide phénylpropiolique. Mais, cet acide s'obtient, lui-même, avec assez de difficulté à partir de l'acide cinnamique, aussi Strauss indique-t-il qu'il est possible d'utiliser un produit incomplètement purifié.

J'ai repris la méthode en respectant avec soin les détails indiqués par l'auteur. Les rendements calculés à partir de l'acide cinnamique ont été de 30 pour 100; encore, le carbure obtenu était-il loin d'être pur. Ainsi que Strauss l'a signalé, la réaction s'accompagne de la formation de diphényldiacétylène  $C^6H^5-C\equiv C-C\equiv C-C^6H^5$ . Ce composé est difficile à éliminer du phénylacétylène dont il élève le point d'ébullition.

**2. PRÉPARATION DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS EN GÉNÉRAL.** — La préparation du phénylacétylène de Moureu et Delange m'a paru, jusqu'ici, donner les résultats les meilleurs. Elle n'est susceptible d'aucune généralisation; elle n'est applicable ni aux carbures aliphatiques, ni aux carbures benzéniques homologues de l'éthylbenzène. Ce dernier carbure possède une seule chaîne latérale constituée par 2<sup>at</sup> de carbone seulement et c'est grâce à cette double particularité qu'il peut être bromé, par substitution, en position convenable. Dans tout autre cas, il est impossible

---

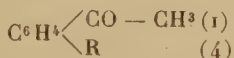
(<sup>1</sup>) *Berichte*, t. XX. p. 3081.

de régler l'action du brome de façon à obtenir un composé de la forme  $R - CHBr - CH^2Br$ .

Aussi, les carbures homologues du phénylacétylène, préparés jusqu'ici, méthyl, éthyl, isopropylphénylacétylène para-substitués



l'ont-ils été par l'intermédiaire des méthylcétones correspondantes (1)



Le procédé consiste à traiter la cétone par le perchlorure de phosphore pour substituer 1<sup>mol</sup> de chlore  $Cl^2$  à 1<sup>at</sup> d'oxygène.

Le dérivé chloré obtenu, traité sous pression par la potasse en solution alcoolique, conduit au carbure acétylénique correspondant. Cette méthode, indiquée par Limpricht pour les aldéhydes et appliquée par Friedel aux méthylcétones, ne permet pas facilement l'obtention de quantités importantes de carbures acétyléniques vrais. Dans le cas le plus général, c'est-à-dire lorsque le reste  $CO - CH^3$  ou  $CH^2 - CHO$  est précédé d'un ou plusieurs atomes de carbone, n'appartenant pas à un groupe-ment cyclique, elle se complique de la formation de carbures acétyléniques isomères  $R - C \equiv C - CH^3$  ou de carbures alléniques  $R - CH = C = CH^2$  (2).

Enfin, les composés qui servent de matière première sont restés, jusqu'ici, peu abordables.

L'aldéhyde heptylique  $CH^3 - (CH^2)^5 - CHO$ , que la décomposition pyrogénée de l'huile de ricin fournit assez aisément, conduit, par ce procédé, à l'heptène vrai ou

(1) KÜNCKEL et GOTSCH, KÜNCKEL et KORITZKY, *Berichte*, t. XXXIII, 1900.

(2) BÉHAL, *Thèses de la Faculté des Sciences*, Paris, 1888.

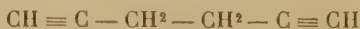
œnanthylidène  $\text{CH}^3 (\text{CH}^2)^4 - \text{C} \equiv \text{CH}$ . En 1894, Desgrez <sup>(1)</sup> a appliqué à la préparation de ce carbure l'emploi de la potasse sèche sous la pression ordinaire. L'heptène est resté depuis un des rares carbures acétyléniques qu'on puisse préparer assez facilement en quantité importante.

A quelques exceptions près, les carbures acétyléniques vrais sont restés des curiosités de laboratoire; il n'existe pas, à vrai dire, de méthode générale pratique de les préparer.

Un procédé très séduisant consisterait à faire entrer dans les molécules organiques le groupement  $-\text{C} \equiv \text{CH}$  tout formé, par l'intermédiaire de l'acétylène.

En 1898 Matignon <sup>(2)</sup>, en étudiant l'action de l'acétylène sur le sodium, a montré qu'on pouvait facilement préparer l'acétylure  $\text{HC} \equiv \text{CNa}$  en faisant agir sur le métal, fondu et chauffé à 180°, le gaz acétylène pur et sec. Toutes les tentatives que j'ai faites pour obtenir des carbures acétyléniques vrais, en faisant réagir les bromures et iodures alcooliques sur ce composé, sont restées infructueuses.

*Préparation des carbures acétyléniques vrais à partir des carbures allyliques :*  $\text{R} - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$ . — La transformation d'un carbure éthylénique à double liaison terminale  $-\text{CH} = \text{CH}^2$  en son dérivé acétylénique  $-\text{C} \equiv \text{CH}$  est une réaction classique. On fixe par addition 2<sup>st</sup> de brome; l'action de la potasse sur le bromure d'oléfine conduit ensuite au carbure acétylénique. Seuls, jusqu'ici, l'allylène  $\text{CH}^3\text{C} \equiv \text{CH}$  et le dipropargile



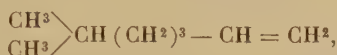
se préparent par ce procédé, les carbures éthyléniques  $\text{R} - \text{CH} = \text{CH}^2$  étant difficiles à obtenir.

---

<sup>(1)</sup> *Thèses de la Faculté des Sciences, Paris, 1894.*

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. chim., 3<sup>e</sup> série, t. XIX, p. 112-114.*

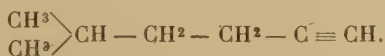
Tiffeneau <sup>(1)</sup> a montré en 1903 qu'on pouvait facilement préparer l'allylbenzène  $C^6H^5-CH^2-CH=CH^2$  en condensant le bromure de phénylmagnésium avec le bromure ou l'iodure d'allyle. En 1904, Barbier et Grignard <sup>(2)</sup> ont confirmé l'exactitude des recherches de Tiffeneau et ont appliqué cette même réaction à la préparation d'un autre carbure allylique, le méthyl-2-heptène-6



obtenu par condensation du bromure d'isoamylmagnésium avec le bromure d'allyle.

J'ai tenté de généraliser cette méthode qui permettrait, à partir des éthers halogénés  $R-Br$ , de passer au carbure éthylénique  $R-CH^2-CH=CH^2$  et d'obtenir ensuite le carbure acétylénique  $R-CH^2-C \equiv CH$ .

Mes recherches ont porté sur trois composés différents : le phénylpropine :  $C^6H^5-CH^2-C \equiv CH$ , le phénylbutine  $C^6H^5-CH^2-CH^2-C \equiv CH$  et l'isoheptine



*Phénylpropine*  $C^6H^5-CH^2-C \equiv CH$ . — Toutes les tentatives que j'ai faites pour préparer ce carbure sont restées, jusqu'ici, sans résultat.

Le procédé indiqué par Tiffeneau permet de préparer l'allylbenzène avec un rendement de 60 à 65 pour 100. La transformation de ce carbure en son dérivé d'addition dibromé est facile. Le carbure et le brome sont dissous chacun dans leur poids de chloroforme. On mélange les deux solutions en faisant arriver lentement l'halogène dans le carbure. On arrive ainsi à fixer, très approximative-

(<sup>1</sup>) *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXIX, p. 1157.

(<sup>2</sup>) *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, p. 840.

ment, la quantité théorique de brome. La majeure partie du chloroforme est chassée par distillation, un chauffage modéré dans le vide en sépare les dernières traces. Pour transformer en carbure acétylénique le composé dibromé ainsi obtenu, j'ai d'abord utilisé la solution alcoolique de potasse employée en léger excès d'après la technique, indiquée pour le phénylacétylène. J'ai obtenu un produit qui bout vers 70° sous 14<sup>mm</sup>; il possède une odeur analogue à celle du phénylacétylène, mais plus forte et précipite les réactifs des carbures acétyléniques vrais, chlorure cuivreux ammoniacal et nitrate d'argent alcoolique. Cette propriété est éphémère, elle s'atténue rapidement pour disparaître au bout de 2 ou 3 jours. Cette curieuse particularité n'appartient à aucun autre carbure acétylénique connu.

J'ai recommencé la même préparation en employant la potasse sèche en poudre; le rendement est considérablement diminué et le produit obtenu est tout aussi instable. Je n'ai pu en pousser plus loin l'étude; il m'a été impossible de le rectifier à la pression ordinaire car il s'est transformé vers 155° en une masse résineuse blonde.

*Phénylbutine*  $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C \equiv CH$ . — J'ai été plus heureux dans la préparation du phénylbutine vrai <sup>(1)</sup>. Le produit qui m'a servi de matière première est le phénylbutylène  $\omega$  ou  $\Delta_3$  phénylbutène



Ce carbure avait déjà été obtenu en 1874, par Aronheim <sup>(2)</sup> en condensant, au moyen du sodium, le chlorure de benzyle avec l'iodure d'allyle. Les rendements sont faibles (28 pour 100). L'auteur donne, en même temps que la densité de

<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. IX, p. 192.

<sup>(2)</sup> *Liebig's Annalen*, t. CLXXI, 1874, p. 227.

ce corps, son point d'ébullition,  $176^{\circ}$ - $178^{\circ}$ , à la pression ordinaire. Les tentatives qu'il a faites, pour le transformer en phénylbutine  $C^6H^5-CH^2-CH^2-C\equiv CH$ , lui ont fourni un produit répondant bien à la formule  $C^{10}H^{10}$ , mais ne donnant pas de combinaison argentique. C'est, dit Aronheim lui-même, que ce corps ne contient pas le complexe  $-C\equiv CH$ . L'action de la potasse alcoolique avait été, il est vrai, opérée en tube scellé à la température de  $175^{\circ}$ - $180^{\circ}$ .

J'ai pu préparer facilement le  $\Delta_3$  phénylbutène par réaction de l'iodure d'allyle sur le chlorure de benzylmagnésium. L'attaque du magnésium ( $24^s$ ) par le chlorure de benzyle ( $125^s,5$ ) est très aisée, on opère au sein de l'éther anhydre par la méthode devenue classique. Dans la solution du composé organomagnésien on fait arriver lentement l'iodure d'allyle ( $168^s$ ) dissous lui-même dans son poids d'éther. Une réaction assez vive se déclare qu'on maintient par un chauffage modéré au bain-marie à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, on verse avec précaution le mélange dans l'eau glacée, on épuise à l'éther et l'on sèche les liqueurs éthérées réunies sur du chlorure de calcium. Après évaporation du solvant, on fractionne le résidu par distillation sous pression réduite. Les produits de tête sont peu abondants, presque tout le liquide passe entre  $70^{\circ}$  et  $80^{\circ}$  sous  $14^{mm}$ ; un léger résidu cristallisé, constitué du dibenzyle impur, reste dans le ballon. Le produit brut, fractionné à nouveau, a fourni pour les quantités ci-dessus,  $95^s$  de phénylbutylène distillant entre  $73^{\circ}$  et  $76^{\circ}$  sous  $14^{mm}$ , soit un rendement de 65 pour 100 environ. Le carbure obtenu bout à  $177^{\circ}$ - $178^{\circ}$  sous  $754^{mm}$ , chiffre concordant avec celui d'Aronheim; il contient des traces d'iode, mais il est cependant assez pur pour servir à préparer le phénylbutine. Pour cela, on le transforme en son dérivé d'addition dibromé  $C^6H^5-CH^2-CH^2-CHBr-CH^2Br$ .

La bromuration, opérée comme dans le cas de l'allylben-

zène, m'a fourni un dibromure liquide, sur lequel j'ai fait réagir la solution alcoolique de potasse, en opérant à reflux à la pression ordinaire. Toutefois, j'ai pris soin de ne jamais employer un excès de solution alcaline et de ne pas prolonger l'ébullition au delà de 1 heure. On verse alors le mélange dans l'eau acidulée, on épuise par l'éther, dessèche la solution éthérée et sépare le solvant par distillation. Le résidu est fractionné dans le vide; la première fraction passe entre 80° et 100° sous 12<sup>mm</sup>, elle précipite abondamment la solution alcoolique de nitrate d'argent, le reste passe en majeure partie à 123°-125° sous la même pression. Ce second produit, dont je n'ai pas poursuivi l'étude contient du brome.

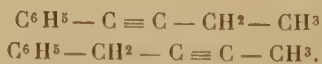
C'est vraisemblablement le phénylbutylène bromé



On renouvelle sur lui le traitement à la potasse alcoolique en recommençant jusqu'à quatre et cinq fois la même série d'opérations. Je suis parvenu ainsi à préparer, en partant de 100<sup>g</sup> de phénylbutylène, 55<sup>g</sup> d'un liquide bouillant à 79°-80° sous 12<sup>mm</sup>. L'analyse de ce produit m'a montré qu'il n'était pas absolument pur. Pour le purifier, je l'ai transformé en son dérivé sodé



en le traitant par la quantité théorique de sodium en fil très fin, au sein de l'éther anhydre. L'attaque est beaucoup moins énergique que dans le cas du phénylacétylène. Le dérivé sodé est séparé avec soin du sodium non attaqué et décomposé par l'eau légèrement chlorhydrique. Le carbure régénéré possède le même point d'ébullition que précédemment; toutefois il ne peut contenir aucun des carbures isomères



La purification entraîne une perte de 50 pour 100 environ.

Le phénylbutine vrai est un liquide incolore, bouillant à 189°-191° sous 760<sup>mm</sup>, très réfringent, de densité 0,9375 à 0°. Son analyse m'a donné les résultats suivants :

|                  | Trouvé. | Calculé<br>pour C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> . |
|------------------|---------|---------------------------------------------------|
| H pour 100 ..... | 7,84    | 7,69                                              |
| C pour 100 ..... | 92,51   | 92,30                                             |

La combustion doit être conduite lentement et à température relativement basse si l'on veut obtenir tout le carbone.

C.-N. Rüber <sup>(1)</sup> a publié, postérieurement à ma Note parue dans le *Bulletin de la Société chimique*, une étude du  $\Delta_3$  phénylbutène. Pour lui, le carbure obtenu par Aronheim est le  $\Delta_2$  phénylbutène C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>—CH<sup>2</sup>—CH=CH—CH<sup>3</sup>; il appuie cette opinion sur quelques réactions peu concluantes pratiquées par Aronheim lui-même.

J'ai préparé un carbure possédant le même point d'ébullition que celui d'Aronheim et je l'ai transformé en carbure acétylénique vrai. Ce fait laisse croire, au contraire, que c'est bien le  $\Delta_3$  phénylbutène qu'avait obtenu cet auteur. Rüber omet de le signaler. A son tour, il décrit le  $\Delta_3$  phénylbutylène qu'il obtient en condensant le chlorure de benzyle avec le bromure d'allyle au moyen du sodium. L'iodure d'allyle fournit, dit-il, un carbure difficile à obtenir complètement exempt d'iode; j'ai pu vérifier moi-même l'exactitude de ce dernier fait. L'auteur n'a pas cru devoir indiquer le point d'ébullition à la pression normale; celui qu'il donne est de 60° sous 10<sup>mm</sup>. J'ai indiqué 176°-178° sous 756<sup>mm</sup> et 73°-76° sous 14<sup>mm</sup>. Rüber conclut que j'ai obtenu un produit à peine pur. Sans m'être attaché à obtenir rigoureusement pur un composé qui n'était pour

---

(<sup>1</sup>) *Berichte*, t. XLIV, 1911, p. 2391.

moi qu'un produit intermédiaire, je considère comme fort exagérée l'affirmation de l'auteur allemand. Le produit, purifié par contact prolongé avec du sodium en fil et complètement exempt d'iode, bout à 72°-73° sous 13mm et à 177°-178° sous 754mm, sa densité à 0° est de 0,8991.

Pour être complet, j'ajouterai que Klages <sup>(1)</sup> a préparé le Δ<sub>2</sub>phénylbutène et qu'il indique pour ce composé les points d'ébullition suivants : 176° sous 765mm, et 76° sous 18mm. Ces températures sont très voisines de celles que j'ai obtenues pour le composé Δ<sub>3</sub> qui m'a servi à préparer le phénylbutine vrai.

Comme on le voit, les phénomènes d'isomérisie des différents phénylbutènes paraissent très compliqués et nécessitent de nouvelles recherches.

*Isoheptine*  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ . — La méthode qui m'avait servi à préparer le phénylbutine vrai m'a permis de préparer également un carbure acétylénique de la série aliphatique, l'isoheptine, en passant par l'isoheptène. J'ai obtenu ce dernier corps par condensation du chlorure d'isobutylmagnésium et de l'iodure d'allyle.

Le chlorure d'isobutylmagnésium s'obtient facilement par la méthode habituelle. On le prépare dans un ballon de grande capacité qui permettra de faire toutes les opérations sans démonter l'appareil. Lorsque l'attaque du magnésium est terminée, on fait arriver goutte à goutte la quantité théorique d'iodure d'allyle dissoute dans son poids d'éther anhydre. La réaction est violente : chaque goutte, en tombant dans la solution du composé organomagnésien, provoque un bruissement, le mélange s'échauffe, il convient d'opérer lentement et avec précaution. Une combinaison complexe des deux composés mis en réaction se sépare au fond du ballon sous la forme d'un liquide dense, insoluble

---

(1) *Berichte*, t. XXXVII, 1904, p. 2311.

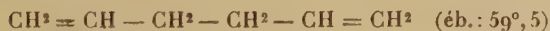
dans l'éther. Après l'addition de tout l'iodure d'allyle, on chauffe doucement à reflux pendant 2 heures.

La décomposition par l'eau glacée doit s'opérer en évitant le plus possible toute évaporation, le carbure cherché est volatil et facilement entraînable par la vapeur d'éther. On fait arriver l'eau froide goutte à goutte au moyen du tube à brome sans démonter l'appareil. La décomposition est assez vive, on peut la conduire aussi lentement qu'on le désire. Lorsqu'elle est terminée, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décantation contenant un peu d'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. On sépare la liqueur éthérée surnageante, elle est assez fortement colorée en jaune par de l'iode; on la sèche sur de la potasse en menus morceaux, qui la décolore, et on la soumet à la distillation fractionnée.

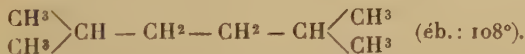
Cette partie de l'opération est longue et délicate. Il s'est formé, en même temps que l'isoheptène



du diallyle



et du diisobutyle



Les points d'ébullition de ces trois carbures sont assez rapprochés; en outre, la vapeur d'éther les entraîne facilement. Par un nombre suffisant de distillations on sépare ce solvant et l'on met à part tout ce qui passe au-dessus de  $70^\circ$ . Le fractionnement de cette dernière partie fournit, pour la plus grand part, un liquide, bouillant à  $82^\circ$ - $86^\circ$ , sous la pression ordinaire, qui est l'isoheptène. Les rendements

atteignent 50 pour 100 à 55 pour 100. Ce produit n'est pas encore pur, il contient de petites quantités d'iode; tel qu'il est, il peut servir à préparer l'isoheptine. Pour l'avoir pur, il convient de le laisser en contact avec du sodium en fil pendant plusieurs jours. On renouvelle deux fois ce traitement pour obtenir, en définitive, un produit exempt d'iode bouillant à 84°-85° sous 762<sup>mm</sup>, de densité 0,7087 à 0°.

J'ai éprouvé les plus grandes difficultés dans l'analyse de ce corps qui possède la propriété de fournir, à température élevée, des composés goudronneux très difficiles à brûler. Les résultats trouvés pour le carbone sont toujours faibles. Je dois à l'obligeance de mon collègue M. Leroux les résultats les meilleurs que j'aie pu obtenir. La combustion opérée par la méthode qu'il a indiquée en collaboration avec M. Breteau a donné :

|         | Calculé<br>pour 100. | Trouvé. |
|---------|----------------------|---------|
| H ..... | 14,28                | 14,26   |
| C ..... | 85,72                | 83,20   |

La grande volatilité de ce produit amène parfois dans le tube de Leroux et Breteau de petites explosions qui nuisent à la bonne marche de l'opération et peuvent laisser passer des traces de carbone incomplètement oxydé.

La transformation de l'isoheptène en isoheptine se fait normalement. La bromuration est opérée au sein du chloroforme comme il a été dit à propos du phénylbutine; la quantité de brome fixée est sensiblement théorique, le dibromure est liquide. On ne peut employer la solution alcoolique de potasse, le point d'ébullition de l'alcool est trop rapproché de celui du corps à préparer. Dans un ballon à distiller en verre ou en cuivre, muni d'un réfrigérant et chauffé au bain d'huile, on traite le dibromure par la potasse récemment fondue et pulvérisée. On emploie une quantité

d'alcali supérieure de 10 pour 100 à la quantité théorique. La réaction est d'abord peu marquée, mais dès que la température du bain atteint  $120^{\circ}$  à  $130^{\circ}$ , elle devient violente. Toute la masse se boursoufle, il est bon de n'opérer que sur de petites quantités à la fois ( $50^g$  de dibromure). A ce moment, une petite portion du carbure acétylénique formé passe à la distillation. Lorsque la réaction est calmée, on laisse refroidir. La masse pâteuse contenue dans le ballon est reprise par l'eau et entraînée par un courant de vapeur. On sépare, au moyen d'une ampoule à décantation, le produit entraîné, on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu et on le soumet à la distillation fractionnée. Ce qui passe entre  $80^{\circ}$  et  $100^{\circ}$  est mis à part, le reste est mélangé à une nouvelle quantité de bromure d'isoheptène et traité à nouveau par la potasse. Le liquide passant entre  $80^{\circ}$  et  $100^{\circ}$ , rectifié à son tour, fournit l'isoheptène brut distillant entre  $90^{\circ}$  et  $94^{\circ}$ . Le rendement est de 42 pour 100 par rapport au carbure éthylénique initial.

Pour avoir un produit parfaitement pur, on transforme ce carbure en son dérivé sodé. On attaque, au sein de l'éther anhydre, le métal alcalin en fil fin par la quantité théorique de carbure augmentée de 15 pour 100. La réaction n'est jamais complète. Le liquide qui surnage le carbure sodé est décanté, on lave à plusieurs reprises la combinaison métallique avec de l'éther anhydre; finalement, on l'abandonne à l'air libre dans une capsule large et peu profonde, on en sépare avec soin les fragments de sodium non attaqué, et on la projette par petites quantités dans une ampoule à décantation contenant un peu d'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. Le carbure surnage; on le sépare et le rectifie après dessiccation.

L'isoheptène est un liquide d'odeur forte, de densité 0,7515 à  $0^{\circ}$ , bouillant à  $92^{\circ}$ - $93^{\circ}$ , et possédant les réactions des carbures acétyléniques vrais. Son analyse présente les mêmes difficultés que celle de l'isoheptène; les résultats les

meilleurs m'ont été fournis, cette fois encore, par M. Leroux.

|        | Calculé<br>pour 100. | Trouvé. |
|--------|----------------------|---------|
| H..... | 12,50                | 12,56   |
| C..... | 87,50                | 86,00   |

Les composés organomagnésiens de Grignard, en donnant accès vers les carbures éthyléniques à double liaison terminale, permettront sans doute de généraliser une méthode de préparation des carbures acétyléniques restée, à quelques rares exceptions près, un simple mode de formation.

J'espère pouvoir appliquer par la suite le procédé de préparation que j'ai indiqué pour le phénylbutine et l'isoheptine, à l'étude d'une série de nouveaux carbures acétyléniques  $R - CH^2 - C \equiv CH$ .

---

## CHAPITRE II.

### Préparation des cétones acétyléniques.

On peut distinguer parmi les cétones acétyléniques deux catégories de composés : celles qui répondent à la formule générale  $R - C \equiv C - (CH_2)^n - CO - R'$  avec  $n \geq 1$ , et celles qui ont pour formule  $R - C \equiv C - CO - R'$ . Les premières n'ont pas encore été étudiées; les secondes ont fait l'objet des travaux de Nef, Moureu et Delange, Moureu et Brachin <sup>(1)</sup>.

J'ai déjà indiqué les méthodes qui permettent d'obtenir ces composés. Moureu et Delange ont retenu, comme le meilleur procédé de préparation, l'action des chlorures d'acides sur les carbures acétyléniques sodés  $R - C \equiv CNa$ . Le carbure sodé est d'abord obtenu par réaction du carbure acétylénique vrai sur le sodium en poudre mis en suspension dans l'éther anhydre. Il se présente sous la forme d'une bouillie blanche qu'on verse par petites quantités dans un léger excès de chlorure d'acide dissous dans le même véhicule. Après 12 heures de contact, on fait bouillir à reflux pendant 2 heures, et l'on verse le tout dans l'eau acidulée par l'acide acétique. On épuise à l'éther, on lave la liqueur éthérée avec une solution de bicarbonate de potasse et l'on sèche sur du chlorure de calcium. Le dissolvant étant évaporé, il reste un résidu brun foncé qu'on fractionne dans le vide.

On peut théoriquement représenter la réaction par une équation simple




---

<sup>(1)</sup> Voir Introduction.

Moureu et Delange <sup>(1)</sup> pensent qu'il se forme un composé intermédiaire résultant de la combinaison intégrale du chlorure d'acide avec le carbure acétylénique sodé; l'eau acidulée le décompose ensuite en cétone acétylénique et chlorure de sodium.

J'ai préparé un certain nombre de cétones acétyléniques par ce procédé dont j'ai étudié avec soin tous les détails. J'ai constaté qu'il est généralement avantageux d'opérer lentement et à basse température le mélange du carbure sodé avec le chlorure d'acide. Si, pendant les premières heures, on maintient vers  $-15^{\circ}$  les composés mis à réagir, le rendement est, dans certains cas, sensiblement amélioré. Malgré tout, il reste parfois fort médiocre, notamment dans le cas du benzoylphénylacétylène.

J'ai tenté avec quelque succès d'améliorer cette dernière préparation en substituant à l'emploi du chlorure de benzoyle celui du bromure, toutes les autres conditions restant les mêmes. La réaction est beaucoup plus régulière; la quantité de cétone obtenue à partir d'un même poids de carbure est environ trois fois plus grande.

Encouragé par ce résultat j'ai remplacé dans plusieurs autres cas l'emploi des chlorures d'acides par celui de bromures. La substitution est presque toujours avantageuse. J'ai employé le bromure des acides acétique, propionique, butyrique, caproïque et benzoïque. J'ai utilisé également le bromure de l'acide isovalérique. Pour avoir cet acide absolument pur, je l'ai préparé synthétiquement en faisant réagir le gaz carbonique sec sur le bromure ou le chlorure d'isobutylmagnésium, d'après la méthode générale de préparation des acides gras indiquée en 1901 par Grignard <sup>(2)</sup>.

*Préparation de l'acide isovalérique pur.* — Dans un ballon

---

<sup>(1)</sup> *Loc. cit.*

<sup>(2)</sup> GRIGNARD, *Thèse de doctorat ès sciences*, Lyon, 1901.

de 2<sup>l</sup>,5 sec, fermé par un bouchon à deux trous, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube à brome, on place 42<sup>g</sup>,50 de magnésium en tournure, séché à l'étuve, et 300<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'éther anhydre. On dissout dans une égale quantité du même véhicule 240<sup>g</sup> de bromure d'isobutyle sec et pur. On fait arriver par petites quantités cette solution sur le magnésium; il est généralement nécessaire d'amorcer la réaction par un des procédés connus. Lorsque l'attaque est terminée, on chauffe à reflux pendant 2 heures.

Le tube à brome est alors remplacé par un simple tube coudé plongeant jusqu'au fond du ballon. Ce tube est mis en réaction avec un appareil producteur de gaz carbonique sec.

On maintient le courant gazeux, passant bulle à bulle, pendant 12 heures en chauffant doucement pendant les dernières. Vers la fin de l'opération, le mélange devient visqueux et, par refroidissement, il se prend en une masse pâteuse. On démonte alors l'appareil, on place le ballon dans l'eau glacée et l'on y introduit avec précaution 500<sup>g</sup> à 600<sup>g</sup> de glace en menus morceaux. La combinaison magnésienne est décomposée et il se sépare une quantité assez abondante de magnésie. On verse le mélange dans 1<sup>l</sup>,5 à 2<sup>l</sup> d'eau additionnée de  $\frac{1}{10}$  d'acide chlorhydrique pur du commerce. La magnésie se dissout, on sépare la liqueur éthérée surnageante et l'on épuise deux fois à l'éther le liquide aqueux. Les liqueurs éthérées réunies sont versées dans une solution diluée de soude qui s'empare de l'acide isovalérique. On laisse 2 heures en contact avec agitation fréquente et l'on renouvelle le même traitement jusqu'à ce que la solution éthérée ne soit plus acide au tournesol. On acidule les liqueurs alcalines réunies par un excès d'acide chlorhydrique et l'on épuise par une nouvelle série d'agitations avec l'éther. Le liquide éthéré, séché, est privé de son solvant. Le résidu est soumis à la distillation fractionnée. 240<sup>g</sup> de bromure d'isobutyle m'ont ainsi fourni 48<sup>g</sup>

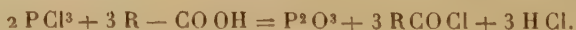
d'acide isovalérique passant entre 175° et 178°, soit un rendement de 27 pour 100 seulement.

J'ai employé aussi, pour la même préparation, le chlorure d'isobutyle; les résultats obtenus sont les mêmes, le rendement moyen de plusieurs opérations n'a jamais dépassé 30 pour 100 (1).

Le rendement en acide isovalérique serait très probablement amélioré d'une façon sensible, si l'on pouvait s'arranger, pour renverser l'opération, en faisant arriver la solution du composé organomagnésien sur un excès d'anhydride carbonique en neige.

*Préparation des bromures d'acides.* — La transformation des acides carboxylés  $R - CO OH$  en bromures d'acides  $R - CO Br$  nécessite l'emploi du tribromure de phosphore. J'ai employé des quantités importantes de ce corps. La méthode de préparation indiquée par Schenk (2), action du brome sur le phosphore rouge, m'a donné d'excellents résultats; elle permet d'obtenir en 5 à 6 heures avec un rendement à peu près théorique, 1<sup>kg</sup> de tribromure de phosphore bouillant à 172°-173°.

L'action du tribromure de phosphore sur les acides présente un certain intérêt si on la compare à celle du trichlorure de phosphore sur les mêmes composés. On sait, en effet, que l'équation la plus généralement admise pour rendre compte de la formation des chlorures d'acides est la suivante :



Elle explique le dégagement abondant d'acide chlorhydrique qu'on observe chaque fois qu'on fait réagir le tri-

---

(1) On sait que la réaction du gaz  $CO_2$  sur les composés organomagnésiens mixtes fournit en même temps des alcools tertiaires (GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, p. 751).

(2) *Berichte*, t. XXXV, 1902, p. 351.

chlorure de phosphore sur un acide. Avec le tribromure de phosphore, l'équation qu'il convient d'adopter est plus simple et paraît se rapprocher beaucoup de la suivante :



Si l'on prend soin de faire arriver lentement le tribromure de phosphore dans l'acide, il ne se dégage, le plus souvent, que très peu d'acide bromhydrique. En employant, d'après l'équation ci-dessus, la quantité théorique de composé phosphoré augmentée de 10 pour 100 seulement, j'ai obtenu les bromures de propionyle, butyryle et isovaléryle avec des rendements variant de 78 à 85 pour 100.

Pour préparer le bromure d'acétyle, j'ai employé la méthode indiquée par Hanriot (1), qui consiste à faire arriver goutte à goutte du brome dans de l'acide acétique contenant une certaine quantité de phosphore rouge. On obtient bien de cette façon le bromure d'acétyle, mais il se forme en même temps une quantité appréciable d'acide acétique monobromé, réaction qui s'accompagne d'un dégagement marqué d'acide bromhydrique. J'ai obtenu des rendements notablement inférieurs à ceux indiqués par l'auteur. Le point d'ébullition du produit obtenu est de 76°-78°.

*Bromure de caproyle.* — Le bromure de caproyle mérite une mention particulière. Ce corps n'avait pas, à ma connaissance, encore été obtenu. Sa préparation est un peu plus délicate; son point d'ébullition 176° étant très voisin de celui du tribromure de phosphore 173°, il est nécessaire, à l'inverse des autres cas, d'employer un excès d'acide : 45<sup>g</sup> de  $PBr^3$  sont mélangés dans un ballon sec avec 62<sup>g</sup> (théorie 58<sup>g</sup>) d'acide caproïque bouillant entre 203° et 206°. On peut opérer le mélange d'un seul coup, les deux composés réagissent très lentement l'un sur l'autre à la

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. XVII, p. 83.

température ordinaire. On adapte sur le ballon un bouchon muni d'un long tube et l'on maintient le mélange au bain-marie bouillant pendant environ 4 heures. Il se dégage une certaine quantité d'acide bromhydrique. Après refroidissement, on sépare l'acide phosphoreux du liquide qui le surnage. Ce dernier distille en grande partie entre 175° et 178°.

Les quantités ci-dessus m'ont fourni 48<sup>g</sup> de produit bouillant à 176°-178° (point fixe 176°,5), et 20<sup>g</sup> passant de 178° à 205°. Il reste une quantité appréciable de goudron. J'ai vérifié que le composé obtenu ne contenait pas de phosphore.

*Analyse.* — Br pour 100 : trouvé 44,35; calculé 44,69.

*Bromure de benzoyle.* — Le bromure de benzoyle se prépare facilement par la méthode indiquée par Claisen (1) qui a le premier obtenu ce composé.

J'ai employé : acide benzoïque fondu et pulvérisé 460<sup>g</sup>, tribromure de phosphore 560<sup>g</sup> (théorie 360<sup>g</sup>). On place les deux corps dans un ballon surmonté d'un long tube étiré. On chauffe le mélange au bain d'huile à 120° jusqu'à ce qu'il reste liquide par refroidissement. Ce résultat n'est atteint qu'au bout de 4 à 5 heures. La réaction est modérée et très régulière; il se dégage peu d'acide bromhydrique. L'acide phosphoreux se dépose transparent sur les parois et au fond du ballon. Le liquide est à peine coloré en jaune rougeâtre. On le décante et on le rectifie à la pression ordinaire. Les produits de tête constitués par un mélange de tribromure de phosphore et de bromure de benzoyle passent entre 180° et 210°, la majeure partie distille à 216°-218°, c'est du bromure de benzoyle sensiblement pur. Les produits de tête rectifiés à nouveau fournissent une nouvelle quantité de bromure d'acide. J'ai obtenu, en partant des

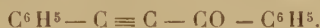
---

(1) *Berichte*, t. XIV, p. 2473.

quantités précédentes et sans pousser les fractionnements jusqu'au bout, 420<sup>g</sup> de produit. Claisen indique un rendement moins élevé, il ne chauffe que fort peu de temps (15 minutes) et distille dans le vide sans séparer l'acide phosphoreux. La proportion de tribromure de phosphore employée est trop forte, on pourrait très probablement la réduire sans nuire en rien à la préparation.

*Préparation des cétones acétyléniques au moyen des bromures d'acides.* — La préparation des cétones acétyléniques avec les bromures d'acides ne diffère en rien de celle, déjà indiquée, avec les chlorures. Je décrirai seulement l'une d'entre elles; les autres sont, à quelques variantes près, que j'indiquerai dans chaque cas, identiques.

*Préparation du benzoylphénylacétylène*



Dans un ballon bien sec, adapté à un réfrigérant à reflux, on place 100<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'éther anhydre et 4<sup>g</sup>,60 de sodium en ruban. On verse peu à peu sur le métal 22<sup>g</sup> (théorie 20<sup>g</sup>,40) de phénylacétylène. L'attaque se produit à froid; au bout de quelques heures on chauffe à reflux pendant un certain temps pour la rendre complète. La bouillie de carbure sodé ainsi obtenue, est mise à refroidir dans un mélange de glace et sel.

D'autre part, on dissout 38<sup>g</sup> (théorie 35<sup>g</sup>) de bromure de benzoyle dans 100<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'éther anhydre. La solution, placée dans un ballon sec, est également mise à refroidir dans le même mélange réfrigérant. On verse peu à peu le carbure sodé dans le bromure d'acide.

Lorsque le mélange est terminé, on le maintient froid pendant 2 heures en agitant de temps en temps. On le laisse revenir alors à la température ambiante; le ballon est adapté au réfrigérant à reflux et chauffé doucement pendant une durée égale. La coloration devient à peine jaune;

on ajoute après refroidissement 12<sup>g</sup> d'acide acétique cristallisable pour détruire la combinaison sodée complexe qui s'est formée. On verse alors le tout dans l'eau, on agite; une liqueur étherée jaune clair surnage un liquide aqueux incolore et légèrement trouble. On sépare les deux liquides et l'on épuise deux fois la solution aqueuse avec une petite quantité d'éther. Les liqueurs étherées réunies sont agitées avec de la soude diluée, aussi longtemps et autant de fois qu'il est nécessaire pour décomposer complètement le bromure de benzoyle qui n'a pas réagi. On juge cette opération terminée lorsque les eaux de lavage alcalines ne laissent plus cristalliser d'acide benzoïque par sursaturation avec de l'acide chlorhydrique. Cette précaution est indispensable si l'on veut avoir un produit exempt de brome et d'acide benzoïque. Le liquide étheré est alors desséché sur du chlorure de calcium, on distille l'éther et fractionne le résidu dans le vide. On obtient 4<sup>g</sup> seulement de produit de tête passant avant 200° et contenant le phénylacétylène qui n'a pas réagi. On recueille ensuite 24<sup>g</sup> d'un produit passant entre 200° et 205° sous 14<sup>mm</sup> et qui se solidifie par refroidissement. C'est du benzoylphénylacétylène qu'il suffit de faire cristalliser dans l'éther de pétrole pour l'avoir tout à fait pur. Il fond à 49°. Un résidu goudronneux assez abondant reste dans le ballon. Le rendement est de 55 à 58 pour 100.

Peut-être serait-il possible de l'améliorer encore. Le produit brut non distillé est susceptible de cristalliser par amorçage en une masse pâteuse; la purification par essorage et cristallisation éviterait de distiller et de former du goudron. Le rendement serait sans doute plus avantageux, mais l'opération serait plus longue et plus laborieuse.

En employant le chlorure de benzoyle, la préparation du benzoylphénylacétylène était celle qui donnait les résultats les moins satisfaisants; tout au contraire, si l'on emploie le bromure, c'est elle qui donne le rendement le meilleur.

La préparation des autres cétones acétyléniques dérivées du phénylacétylène

|                            |                                        |
|----------------------------|----------------------------------------|
| Acétylphénylacétylène ...  | $C^6H^5 - C \equiv C - CO - CH^3$      |
| Propionyl. ....            | $C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^2H^5$    |
| Butyryl. ....              | $C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^3H^7$    |
| Isovalérylphénylacétylène. | $C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^4H^9$    |
| Caproyl. ....              | $C^6H^5 - C \equiv C - CO - C^5H^{11}$ |

est calquée sur la précédente. Il importe cependant d'y introduire une légère modification. Les chlorures et bromures d'acides gras sont beaucoup moins stables vis-à-vis de l'eau et des alcalis que le bromure de benzoyle. Le traitement à la soude, pratiqué vers la fin de l'opération, est remplacé par une simple agitation avec une solution de bicarbonate de potasse. Le reste de la préparation est identique.

J'ai préparé, à la fois par le bromure et le chlorure d'acide, chacune de ces cétones. D'une façon générale, le carbure acétylénique sodé entre plus complètement en réaction avec le bromure, la quantité de carbure qui n'a pas réagi et qui passe en premier lieu à la distillation est plus faible, le brunissement est moins marqué, la quantité de goudron résiduel est moins grande. Le rendement n'est pas amélioré dans les mêmes proportions pour chaque cas. Pour l'acétylphénylacétylène, il a passé de 35 pour 100 avec le chlorure d'acétyle à 48 et 53 pour 100 avec le bromure. Pour le butyryle et l'isovalérylphénylacétylène, j'ai obtenu, en partant de 22<sup>g</sup> de carbure, 12<sup>g</sup> de cétone en employant le chlorure d'acide et 15<sup>g</sup> en employant le bromure, soit 45 pour 100 de la théorie; pour le propionylphénylacétylène, l'amélioration est peu marquée; elle a été nulle pour le caproylphénylacétylène.

*Isovaléryl et caproylphénylacétylène.* — L'isovaléryl et le caproylphénylacétylène n'avaient pas encore été pré-

parés (1). La première de ces deux cétones bout à 149°-151° sous 12<sup>mm</sup>.

*Analyse.* — C pour 100 : trouvé 84,12; calculé 83,87. H pour 100 : trouvé 7,80; calculé 7,52.

Le caproylphénylacétylène cristallise par temps froid; il fond à 14°-15° et bout à 170°-172° sous 12<sup>mm</sup>.

*Analyse.* — C pour 100 : trouvé 84,45; calculé 84,00. H pour 100 : trouvé 8,24; calculé 8,00.

*Obtention du benzoylphénylacétylène par oxydation de l'alcool correspondant.* — Les difficultés que j'ai éprouvées au commencement de ce travail pour préparer le benzoylphénylacétylène en quantité un peu notable, m'ont fait essayer de l'obtenir par oxydation ménagée de l'alcool secondaire correspondant : l'alcool diphenylpropargylique



que Moureu et Desmots (2) ont obtenu par condensation du benzaldéhyde avec le phénylacétylène sodé. J'ai utilisé, pour cela, l'acide chromique en solution acétique et j'ai constaté que l'opération conduit bien au résultat cherché. Pratiquement j'ai employé : alcool diphenylpropargylique 4<sup>g</sup>,16 (2<sup>mol</sup>), acide chromique 0<sup>g</sup>,66 (calculé 0<sup>g</sup>,60), acide acétique cristallisable 15<sup>g</sup>. On dissout chacun des deux corps dans la moitié de l'acide acétique, et l'on verse peu à peu la solution chromique dans la solution d'alcool acétylénique. On évite avec soin de laisser le mélange s'échauffer en le plongeant dans l'eau glacée et en agitant jusqu'à ce que tout l'acide chromique soit versé. Lorsque la réaction est à peu près terminée, on chauffe au bain-marie pendant 30 minutes et l'on verse le tout dans un excès

(1) E. ANDRÉ, *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, t. CLI, p. 77.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXVII, p. 360-366.

d'eau. On épuise à l'éther, on agite le liquide éthéré avec une solution de bicarbonate de potasse, on sèche sur du chlorure de calcium et l'on distille le solvant. Il reste un liquide jaune brun très visqueux, qui cristallise par amorçage avec un cristal de benzoylphénylacétylène; le produit est essoré et mis à cristalliser dans l'éther de pétrole bouillant à 30°-60°. J'ai obtenu ainsi 2<sup>5</sup>,25 de benzoylphénylacétylène fondant à 49°. Le liquide d'essorage, soumis au même traitement, fournirait probablement une nouvelle quantité de produit. Les résultats favorables obtenus avec le bromure de benzoyle m'ont dispensé de poursuivre, pour le moment, l'étude de cette réaction. Je me propose de l'appliquer plus tard à d'autres alcools acétyléniques dont Moureu et Desmots ont fait connaître une méthode régulière de préparation.

Les résultats que j'ai obtenus avec l'acide chromique en solution acétique sont nettement différents de ceux obtenus par G. Dupont (1) dans son intéressant travail sur les glycols acétyléniques  $R-CHOH-C\equiv C-CHOH-R$ . Par oxydation avec le permanganate de potasse, cet auteur obtient des acides-alcools  $\alpha$ , la triple liaison étant rompue.

*Cétones préparées à partir du phénylbutine et de l'isoheptine.* — J'ai préparé à partir du phénylbutine et de l'isoheptine deux cétones acétyléniques : le propionylphénylbutine et le propionylisoheptine. Les deux carbures en question n'attaquent le sodium que très lentement et d'une façon incomplète; l'emploi du potassium est préférable. J'ai utilisé pour préparer ces deux cétones acétyléniques le chlorure de propionyle dont je possédais une certaine quantité.

#### *Propionylphénylbutine*




---

(1) *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, t. CL, juin 1910.

Pour préparer le propionylphénylbutine j'ai pris : potassium en fil fin 6<sup>g</sup>,60; benzène pur anhydre 100<sup>cm<sup>3</sup></sup>; phénylbutine 26<sup>g</sup> (théorie 22<sup>g</sup>). Le potassium est mis en fil dans le benzène placé dans un ballon sec qu'on adapte ensuite à un réfrigérant à reflux. On ajoute en une seule fois le carbure acétylénique. L'attaque est assez vive, la chaleur dégagée chauffe peu à peu le mélange jusqu'à amener la fusion du métal alcalin non encore attaqué; celui-ci se divise en fines gouttelettes ne s'agglomérant pas et se trouve, pour ainsi dire, pulvérisé. Après refroidissement, on chauffe à reflux pendant 3 heures, dans un bain d'huile lourde de pétrole chauffé vers 98°-100°. Au bout de ce temps, on n'aperçoit plus trace du métal; le carbure potassé a l'aspect de courts filaments ou de grains gonflés un peu transparents, légèrement colorés en jaune.

Dans un deuxième ballon on a placé : chlorure de propionyle 22<sup>g</sup> (théorie 16<sup>g</sup>), benzène anhydre 50<sup>cm<sup>3</sup></sup>.

On verse, avec précaution et par petites quantités à la fois, le carbure potassé et le benzène qui le baigne dans la solution de chlorure d'acide. Les premières parties se dissolvent complètement; le mélange s'échauffe sans se colorer, on le refroidit en le plongeant dans l'eau glacée entre chaque addition. Lorsque la réaction est calmée, on chauffe à reflux pendant 3 heures, après quoi on ajoute dans le mélange refroidi 10<sup>g</sup> d'acide acétique cristallisable et l'on verse le tout dans l'eau. On épuise avec du benzène, on sèche sur du chlorure de calcium, on distille le solvant et l'on rectifie le résidu dans le vide.

J'ai obtenu, avec les quantités ci-dessus, 14<sup>g</sup> d'un produit passant entre 174° et 180° sous 20<sup>mm</sup> qui m'ont fourni, après une deuxième rectification, 12<sup>g</sup> distillant à 162°-163° sous 13<sup>mm</sup>. Le rendement atteint 38 pour 100 de la théorie.

La substitution du benzène à l'éther comme véhicule permet d'élever la température de réaction sans empêcher la récupération partielle du carbure acétylénique qui n'a

pas réagi, la différence entre les deux points d'ébullition étant suffisamment grande.

Le propionylphénylbutine est un liquide légèrement coloré en jaune, d'odeur forte, très réfringent, de densité 1,0156 à 0°, bouillant à 162°-163° sous 15<sup>mm</sup>.

*Analyse.* — C pour 100 : trouvé 83,31; calculé 83,87. H pour 100 : trouvé 7,80; calculé 7,52.

Les réactions étudiées dans les Chapitres suivants caractérisent ce corps comme cétone acétylénique.

### *Propionylisoheptine*



La préparation du propionylisoheptine est calquée sur la précédente; le véhicule employé est l'éther anhydre. J'ai fait réagir : potassium en fil fin 6<sup>g</sup>,60, isoheptine 20<sup>g</sup> (théorie 16<sup>g</sup>,20). L'attaque, généralement complète après 4 heures de chauffage à reflux, laisse parfois un léger résidu de potassium en fil très ténu qu'un chauffage prolongé n'arrive pas à faire disparaître. On mélange le tout, par petites quantités à la fois, avec 20<sup>g</sup>,50 de chlorure de propionyle dissous dans 50<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'éther anhydre. On prend soin de s'éloigner du bain d'eau glacée pour verser le carbure potassé dans la solution de chlorure d'acide, la moindre projection du métal resté inattaqué pouvant amener une inflammation. On conduit le reste de l'opération comme dans le cas précédent. Le rendement est moins bon; j'ai obtenu 8<sup>g</sup> de produit bouillant à 100°-101° sous 15<sup>mm</sup>, soit 30 à 32 pour 100 de la théorie.

Le propionylisoheptine est un liquide incolore assez fluide, d'odeur forte, de densité 0,8902 à 0°.

*Analyse.* — C pour 100 : trouvé 78,81; calculé 78,95. H pour 100 : trouvé 10,68; calculé 10,53.

*Réfraction moléculaire et principales constantes physiques de quelques composés acétyléniques.*

| Noms.                    | Formules<br>brutes.               | Points<br>d'ébullition.    | Densités<br>à $t^{\circ}$ . | Indices<br>de réfraction<br>à $t^{\circ}$<br>raie D. | Réfraction moléculaire. |               | Exalta-<br>tions. |
|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------|---------------|-------------------|
|                          |                                   |                            |                             |                                                      | $\frac{n^2-1}{n^2+2}$   | $\frac{M}{D}$ |                   |
| Isoheptine.....          | C <sup>7</sup> H <sup>12</sup>    | 92-93 <sup>0</sup>         | 0,7365 (17)                 | 1,4075 (17)                                          | 32,120                  | 32,438        | 0                 |
| Phénylbutine.....        | C <sup>10</sup> H <sup>10</sup>   | 189 191 <sup>0</sup>       | 0,9218 (20)                 | 1,5212 (20)                                          | 42,960                  | 43,347        | 0                 |
| Acétylphénylacétylène..  | C <sup>10</sup> H <sup>8</sup> O  | 122 124 (13) <sup>mm</sup> | 1,024 (23)                  | 1,5728 (23)                                          | 45,79                   | 43,145        | 2,645             |
| Propionyl.....           | C <sup>11</sup> H <sup>10</sup> O | 134 135 (13)               | 1,007 (23)                  | 1,5615 (23)                                          | 50,84                   | 47,748        | 3,092             |
| Butyryl.....             | C <sup>12</sup> H <sup>12</sup> O | 145-146 (13)               | 0,988 (23)                  | 1,5525 (23)                                          | 55,62                   | 52,350        | 3,270             |
| Isovaléryl.....          | C <sup>13</sup> H <sup>14</sup> O | 149-151 (12)               | 0,969 (20)                  | 1,5405 (20)                                          | 59,78                   | 56,949        | 2,831             |
| Caproyl.....             | C <sup>14</sup> H <sup>16</sup> O | 170-172 (12)               | 0,965 (20)                  | 1,5352 (20)                                          | 64,52                   | 61,549        | 2,971             |
| Propionylphénylbutine..  | C <sup>13</sup> H <sup>14</sup> O | 162-163 (13)               | 1,0070 (19)                 | 1,5296 (19)                                          | 57,010                  | 51,833        | 5,177             |
| Propionylisoheptine..... | C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> O | 100-101 (15)               | 0,8738 (19)                 | 1,4466 (19)                                          | 56,442                  | 56,432        | 0                 |

(<sup>1</sup>) Les exaltations ont été calculées en adoptant comme incrément de la liaison acétylénique (pour la raie D) le chiffre de 2,319 déterminé par Ch. Moureu dans son travail *Réfraction moléculaire et dispersion moléculaire des composés à fonction acétylénique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 8<sup>e</sup> série, t. VII, avril 1906).

### CHAPITRE III.

#### Action des amines primaires et secondaires sur les cétones acétyléniques <sup>(1)</sup>.

---

En possession d'une méthode de préparation assez avantageuse des cétones acétyléniques, j'ai pu aborder l'étude de leurs réactions sur les amines.

Si l'on met en contact, molécule à molécule, une cétone acétylénique de la forme  $R - C \equiv C - CO - R'$  avec une amine primaire ou secondaire, une réaction se déclare qui se manifeste par échauffement et coloration du mélange. On opère en faisant arriver goutte à goutte l'amine dans la cétone acétylénique, sans l'intermédiaire d'un solvant quand cette dernière est liquide; si elle est solide (benzoyl-phénylacétylène), on la dissout dans une petite quantité d'un solvant approprié : éther anhydre ou éther de pétrole.

La température ne s'élève guère au-dessus de 40°; la coloration et l'aspect du mélange permettent, à première vue, de faire une distinction très nette entre la réaction produite par les amines primaires et celle produite par les amines secondaires.

Les amines primaires donnent, presque immédiatement, un trouble très marqué; au bout de peu de temps, il se sépare des gouttelettes d'eau. La coloration, d'abord brune, s'accroît rapidement et devient le plus souvent noire. Dans la plupart des cas, je n'ai pu retirer aucun composé défini du mélange.

Les amines secondaires donnent simplement une colo-

---

(<sup>1</sup>) É. ANDRÉ, *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, t. CLII, p. 525.

ration brune qui est d'autant moins marquée qu'on évite plus soigneusement de laisser s'échauffer le mélange en le maintenant dans la glace fondante. Le produit de la réaction est généralement visqueux, plus ou moins coloré en brun; parfois il cristallise spontanément après un certain temps.

Les amines que j'ai utilisées sont au nombre de neuf : la propylamine, l'allylamine, la cyclohexylamine et la benzylamine comme bases primaires; la diéthylamine, la dipropylamine, la pipéridine, la méthylaniline et l'éthylaniline comme bases secondaires. J'ai pu facilement me procurer la plupart de ces diverses amines à l'état pur dans le commerce. J'ai préparé moi-même la benzylamine par l'élégante méthode indiquée par Delépine <sup>(1)</sup>. Elle m'a fourni d'excellents rendements. J'ai préparé également l'allylamine à partir de l'allylsénevol en suivant le procédé de Gabriel et Eschenbach <sup>(2)</sup>.

J'ai fait réagir ces différentes amines sur huit cétones acétyléniques dont six dérivent du phénylacétylène : l'acétyl, le propionyl, le butyryl, l'isovaléryl, le caproylphénylacétylène; une dérive du phénylbutine, le propionylphénylbutine; une enfin dérive de l'isoheptine, le propionylisoheptine. Le benzoylphénylacétylène possède une aptitude réactionnelle beaucoup plus marquée que les autres cétones. Cette particularité est due, sans doute, à la présence de deux groupements  $C^6H^5$  encadrant la fonction cétone et la fonction acétylénique.

La réaction des neuf amines précitées sur ces huit cétones acétyléniques devrait théoriquement conduire à l'obtention d'un nombre considérable de composés (72). Mes essais ont porté sur une trentaine de cas environ. J'ai pu obtenir à l'état pur onze produits dont dix cristallisés

---

<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XVII, p. 294.

<sup>(2)</sup> *Berichte*, t. XXX, p. 1125.

et un liquide. Pour la commodité de l'exposition, je les diviserai en deux groupes :

- A. Cétones acétyléniques et amines primaires.
- B. Cétones acétyléniques et amines secondaires.

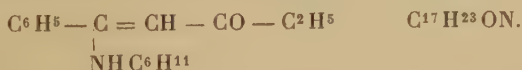
Quelle formule convient-il d'attribuer à ces combinaisons ? L'analyse montre qu'elles proviennent de la fixation pure et simple de l'amine par la cétone acétylénique. L'action des acides les dédouble en  $\beta$  dicétone et régénère l'amine <sup>(1)</sup>; on doit donc les considérer comme des amino-cétones éthyliques  $\beta$  substituées <sup>(2)</sup> :



A. **Amines primaires et cétones acétyléniques.** — Comme je l'ai indiqué, la réaction s'effectue avec mise en liberté de fines gouttelettes d'eau qui troublent le mélange. Le produit noircit très vite et d'une façon intense. La benzylamine, la propylamine, l'allylamine en réagissant sur les cétones de la forme  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{R}$ , où R est un radical aliphatique, m'ont fourni des produits goudronneux dont je n'ai encore rien pu tirer.

La cyclohexylamine m'a donné des résultats différents. Cette base, en réagissant sur le propionyl et le butyrylphénylacétylène m'a fourni, dans chaque cas, deux produits cristallisés.

#### *Cyclohexylaminopropionylstyrolène*



(1) Voir au Chapitre IV l'étude des propriétés chimiques de ces composés.

(2) Ces combinaisons peuvent exister sous deux formes isomériques. Une seule semble prendre naissance dans la réaction indiquée. L'étude stéréochimique de ces composés fera l'objet d'un autre travail.

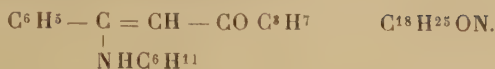
J'ai mis à réagir : propionylphénylacétylène  $3^{\text{g}},16$  ( $2^{\text{mol}}$ ) avec cyclohexylamine  $2^{\text{g}}$  ( $2^{\text{mol}}$ ).

Chacune des deux substances est pesée à part dans un petit ballon. On place la cétone dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, et l'on y fait arriver goutte à goutte l'amine en agitant de temps en temps. Le mélange se colore en jaune et devient trouble; avec le temps, sa coloration s'accroît et l'on y voit apparaître, après quelques jours, des cristaux qui gagnent peu à peu toute la masse. On casse le ballon, on essore les cristaux sur une assiette poreuse et on les fait recristalliser dans l'éther de pétrole léger distillant entre  $30^{\circ}$  et  $60^{\circ}$ . La solution mère laisse déposer, par évaporation, un résidu qu'on essore et fait cristalliser à nouveau. On recommence ainsi, cristallisations et essorages, jusqu'à ce qu'on obtienne un produit blanc cristallisé en beaux prismes qui fondent à  $100^{\circ}$ . L'analyse m'a fourni les résultats suivants :

*Analyse.* — C pour 100 : trouvé 79,67; calculé pour la combinaison molécule à molécule 79,38. H pour 100 : 9,04; calculé 8,95. N pour 100 : 5,50; calculé 5,45.

Dans l'intention de récupérer une certaine quantité de ce corps, j'ai cassé en petits fragments l'assiette qui m'avait servi à l'essorer et j'en ai épuisé les morceaux par l'éther dans un appareil Soxhlet. L'éther étant évaporé, j'ai amorcé le résidu qui m'a fourni une nouvelle quantité de cristaux que j'ai purifiés comme il a été dit précédemment. J'ai remarqué en même temps que les dernières eaux mères laissent déposer deux composés différents. Après de laborieuses cristallisations, je suis arrivé à séparer quelques centigrammes d'un produit cristallisé en fines aiguilles prismatiques fondant à  $150^{\circ}$ . En renouvelant plusieurs fois cette même préparation, je n'ai pas pu obtenir une quantité suffisante de ce composé pour pouvoir l'identifier. Je me contenterai donc, provisoirement, d'en signaler l'existence.

*Cyclohexylaminobutyrylstyrolène*



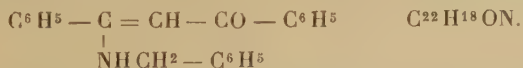
Le butyrylphénylacétylène, mis à réagir avec la cyclohexylamine, m'a donné des résultats en tous points comparables. J'ai obtenu deux produits cristallisés. Le plus abondant fond à 75° et fournit à l'analyse les résultats suivants :

*Analyse.* — C pour 100 : trouvé 79,66; calculé 79,70. H pour 100 : 9,25; calculé 9,22. N pour 100 : 5,34; calculé 5,16.

Le deuxième produit, dont je n'ai obtenu que de très petites quantités, fond à 144°.

*Benzoylphénylacétylène et amines primaires.* — Cette cétone réagit sur les amines primaires sans élimination d'eau, ce qui la différencie nettement des cétones acétyléniques  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{R}$  à radical aliphatique. Comme elle est cristallisée, on la fait dissoudre dans une petite quantité d'éther anhydre; l'amine à faire réagir, exactement pesée, est également dissoute dans le même solvant. Les deux solutions sont mélangées, on laisse l'éther s'évaporer à l'air libre et l'on obtient un résidu d'aspect résineux, en général peu coloré. Parmi toutes les réactions que j'ai essayées, une seule m'a donné un produit cristallisé au bout de peu de temps; dans tous les autres cas j'ai obtenu des composés qui sont restés amorphes pendant très longtemps, quelques-uns d'entre eux ont cristallisé plusieurs années après leur préparation. Je décrirai seulement le plus facile à obtenir.

*Benzylaminobenzoylstyrolène*



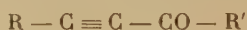
Ce composé est très peu soluble dans l'éther; on l'obtient

presque pur du premier coup. Si, en effet, on prend soin d'amorcer le mélange des solutions étherées de cétone et d'amine, le produit de leur combinaison précipite cristallisé au fur et à mesure de sa formation. Pour l'avoir parfaitement pur on le soumet à une recristallisation dans l'alcool ou l'acétone. Il fond à 100°.

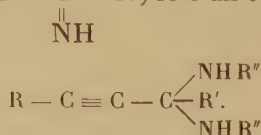
*Analyse.* — C pour 100 : 84,32; calculé 84,34. H 6,07; calculé 6,17. N 4,66; calculé 4,47.

Je n'ai, jusqu'ici, obtenu à l'état pur aucune combinaison des amines primaires avec le propionylphénylbutine et le propionylisoheptine; ces deux cétones réagissent avec élimination d'eau et le produit de la réaction s'altère rapidement.

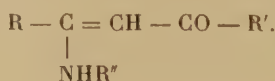
En résumé, les cétones acétyléniques de la forme



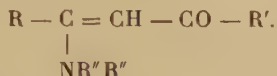
peuvent se combiner aux amines primaires avec lesquelles elles semblent réagir suivant deux processus différents. La mise en liberté d'eau que l'on constate le plus souvent laisse supposer qu'il se forme : soit une imine acétylénique  $R - C \equiv C - C - R'$ , soit un composé de la forme



Ces combinaisons paraissent très instables et noircissent rapidement à l'air. Je n'ai encore pu en isoler aucune. En outre, une combinaison molécule à molécule peut se produire qui porte sur la triple liaison et fournit une amino-cétone éthylénique  $\beta$  substituée

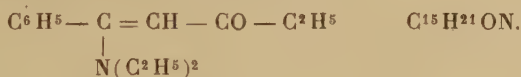


**B. Amines secondaires et cétones acétyléniques.** — Les amines secondaires réagissent sur les cétones acétyléniques sans élimination d'eau. J'ai constaté qu'elles se combinent intégralement en donnant des aminocétones éthy-léniques  $\beta$  substituées



En opérant comme je l'ai indiqué à propos des amines primaires, j'ai pu obtenir à l'état pur sept produits cristallisés et un liquide. Quatre d'entre eux dérivent de la diéthylamine; la pipéridine m'a fourni deux dérivés, la dipropylamine et la méthylaniline m'en ont fourni chacune un.

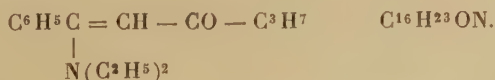
*Diéthylaminopropionylstyrolène*



La préparation se fait par simple mélange des deux corps exactement pesés. On refroidit pour éviter l'échauffement qui altérerait le produit; on amorce, si possible, avec quelques cristaux d'une ancienne préparation; on essore sur une assiette poreuse et l'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'éther de pétrole léger. Le produit fond à  $45^\circ$ ; il bout à  $179^\circ$ - $180^\circ$  sous  $14^{\text{mm}}$ .

*Analyse.* — Trouvé pour 100 : C 77,96; calculé 77,92. H 9,21; calculé 9,09. N 6,30; calculé 6,06.

*Diéthylaminobutyrylstyrolène*

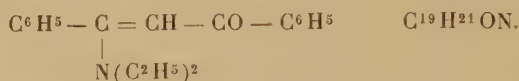


Même préparation que le composé précédent. Il fond à  $40^\circ$ .

*Analyse.* — Trouvé pour 100 : C 78,20; calculé 78,37. H 9,29; calculé 9,38. N 6,04; calculé 5,71.

Ce composé est peu stable; il jaunit à la longue et se liquéfie partiellement. Les températures élevées de l'été de 1911 l'ont assez profondément altéré.

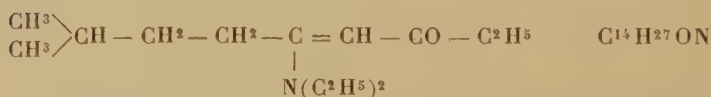
*Diéthylaminobenzoylstyrolène*



On dissout les deux corps à faire réagir dans l'éther de pétrole léger (éb. 30°-60°); on mélange les deux solutions et l'on abandonne à l'évaporation en amorçant si possible. Le produit se dépose cristallisé et presque pur; on le soumet à une nouvelle cristallisation dans le même solvant. Il fond à 63°.

*Analyse.* — Trouvé pour 100 : C 81,97; calculé 81,72. H 7,52; calculé 7,51. N 5,15; calculé 5,02.

*Diéthylaminopropionylisoheptène*



Il se prépare par simple mélange en opérant lentement et à basse température. Je n'ai pas pu jusqu'ici l'obtenir cristallisé. Il bout à 163° sous 13<sup>mm</sup>. Il se colore légèrement en jaune avec le temps.

*Analyse.* — Trouvé pour 100 : C 75,28; calculé 74,67. H 12,08; calculé 12,00. N 6,47; calculé 6,22.

*Dipropylaminoacétystyrolène*

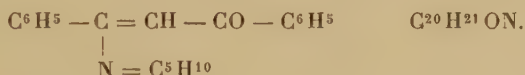


Il se prépare comme les composés précédents. Il est cristallisé et fond à 47°.

*Analyse.* — Trouvé pour 100 : C 78,61; calculé 78,37. H 9,47; calculé 9,38. N 5,92; calculé 5,71.

*Combinaisons de la pipéridine.* — La pipéridine est, de toutes les amines que j'ai utilisées, celle que le commerce livre à l'état pur dans les meilleurs conditions. C'est avec elle que j'ai fait les premiers essais; j'ai tenté de la combiner avec chacune des cétones acétyléniques dont je disposais. Une combinaison se produit dans chaque cas. Je n'ai pu parvenir à en faire cristalliser que deux. Celles qui sont liquides ne distillent pas sans décomposition même sous pression réduite. Ce sont des produits huileux se colorant rapidement en brun. Les acides les décomposent en sels de pipéridine et  $\beta$ -dicétones.

*Pipéridinobenzoylstyrolène*

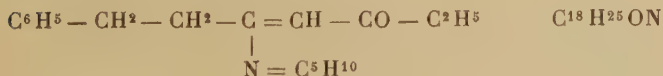


Il se prépare comme le diéthylaminobenzoylstyrolène. On le fait recristalliser dans l'éther. Il fond à 81°.

*Analyse.* — Trouvé pour 100 : C 82,86; calculé 82,46. H 7,22; calculé 7,22. N 4,85; calculé 4,81.

Ce produit est légèrement coloré en jaune. Tous les efforts que j'ai faits pour l'obtenir incolore sont restés sans résultat.

*Pipéridinopropionylphénylbutène*

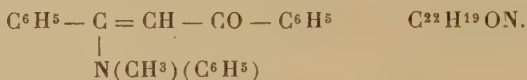


Je l'ai préparé par la méthode appliquée aux autres combinaisons des cétones acétyléniques liquides. Le pro-

duit, recristallisé plusieurs fois dans l'éther de pétrole léger, fond à 44°.

*Analyse.* — Trouvé pour 100 : C 79,52; calculé 79,70. H 9,38; calculé 9,23. N 5,47; calculé 5,17.

*Méthylanilinobenzoylstyrolène*



Seul, le benzoylphénylacétylène, plus électronégatif que les autres cétones que j'ai utilisées, se combine à la méthylaniline. On obtient un composé cristallisé qui fond à 87°.

La réaction d'essai, que j'ai tentée sur une petite quantité des deux corps, m'a fourni des cristaux que j'ai pu obtenir à peu près incolores par cristallisation dans l'éther de pétrole. Toutes les préparations que j'ai faites ensuite m'ont donné régulièrement un produit fortement coloré en jaune, dont la teinte ne se modifie même pas par traitement au noir animal.

*Analyse.* — Trouvé pour 100 : C 84,34; calculé 84,34. H 6,12; calculé 6,05. N 4,51; calculé 4,47.

Ces résultats indiquent que si la coloration est due à une impureté, celle-ci ne peut exister qu'en quantité très petite.

---

## CHAPITRE IV.

### Étude des aminocétones éthyléniques $\beta$ substituées.

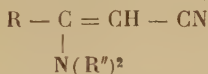
#### I.

##### ACTION DES ACIDES.

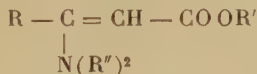
##### NOUVELLE MÉTHODE D'OBTENTION DES $\beta$ -DICÉTONES,

Les aminocétones éthyléniques  $\beta$  substituées, que j'ai obtenues <sup>(1)</sup> par combinaison des amines avec les cétones acétyléniques, ne sont pas des molécules stables; l'amine n'y est que peu solidement fixée et se détache facilement sous l'influence de divers réactifs.

Vis-à-vis des acides, et en présence de l'eau, ces combinaisons se comportent de la même manière que les aminonitriles éthyléniques  $\beta$  substitués



et les amino-éthers-sels éthyléniques  $\beta$  substitués



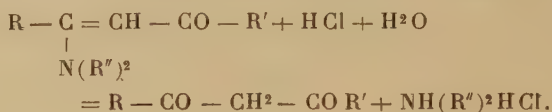
obtenus par Moureu et Lazennec <sup>(2)</sup> avec les nitriles et les éthers sels acétyléniques.

Sous l'influence des acides étendus d'eau, en effet, l'amine fixée sur la triple liaison  $-\text{C} \equiv \text{C}-$  est détachée en même temps que les éléments de l'eau prennent la place

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, t. CLII, p. 1488.

(<sup>2</sup>) *Loc. cit.*

qu'elle occupait. La fonction acétylénique  $\text{— C} \equiv \text{C —}$  est ainsi transformée en fonction cétone  $\text{— CO — CH}^2\text{—}$ . Naturellement, l'amine forme un sel avec l'acide employé



Cette réaction constitue une méthode indirecte d'hydratation de la liaison acétylénique, applicable toutes les fois que cette dernière est susceptible de fixer les amines. Dans le cas particulier des cétones acétyléniques, elle permet d'obtenir les  $\beta$ -dicétones. On peut très facilement mettre en évidence la formation de ces combinaisons. Il suffit, pour cela, de dissoudre quelques centigrammes de l'aminocétone dans 5<sup>cm</sup> à 10<sup>cm</sup> d'alcool à 60° additionnés d'une goutte d'acide chlorhydrique et d'une goutte de perchlorure de fer. On voit aussitôt apparaître la coloration rouge intense des sels ferriques des  $\beta$ -dicétones.

Si l'on emploie de l'alcool à 95°, la réaction se produit encore malgré la faible hydratation du milieu, mais il est des cas où elle est moins nette. Les combinaisons de la cyclohexylamine avec le propionylphénylacétylène et le butyrylphénylacétylène, celles que fournit le benzoylphénylacétylène avec la diéthylamine, la pipéridine et la benzylamine, ne donnent pas de coloration rouge dès le début; peu à peu on voit apparaître une teinte rose disparaissant par la chaleur pour réapparaître par refroidissement; malgré tout, elle est encore peu marquée même après 24 heures. L'addition d'une certaine quantité d'eau la rend aussitôt rouge foncé.

Cette simple réaction montre que l'amine est plus ou moins solidement fixée suivant les cas.

Quoi qu'il en soit, dans un milieu suffisamment aqueux, l'hydratation est des plus régulières; appliquée en grand, elle permet d'obtenir les sels de cuivre des  $\beta$ -dicétones dans

un grand état de pureté. Moureu et Lazennec ont indiqué que le procédé de choix pour hydrater les nitriles et les éthers-sels acétyléniques, préalablement combinés aux amines, consistait à les dissoudre dans l'éther et à les faire réagir sur la quantité théorique d'acide oxalique, en solution dans le même solvant additionné de  $\frac{1}{10}$  de son volume d'alcool à 90°.

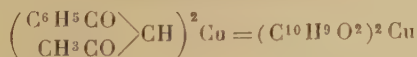
L'acide oxalique apporte avec lui ses deux molécules d'eau de cristallisation qui le rendent tout à fait apte à jouer le rôle d'agent hydratant.

C'est cette méthode que j'ai appliquée aux aminocétone éthyléniques. Il n'est pas nécessaire d'employer celles-ci absolument pures : le produit brut généralement coloré en brun, qu'on obtient par action de l'amine sur la cétone acétylénique, convient très bien pour cette préparation. J'ai traité par ce procédé six cétones acétyléniques combinées à la pipéridine; dans deux autres cas, j'ai utilisé la diéthylamine.

Dès que les deux solutions sont en contact, il se forme un précipité cristallin d'oxalate d'amine, facile à caractériser par son point de fusion. Après 2 heures de repos, on décante la solution étherée. La distillation du solvant laisse un résidu légèrement coloré en jaune, qu'on dissout dans quatre à cinq fois son volume d'alcool. L'addition d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre à 5 pour 100, légèrement ammoniacale, sépare sous forme cristalline la combinaison  $\left( \begin{smallmatrix} R'CO \\ RCO \end{smallmatrix} \right) > CH)^2 Cu$ , qu'une simple recrystallisation dans l'alcool suffit à faire obtenir pur.

J'ai obtenu par cette méthode huit sels de cuivre :

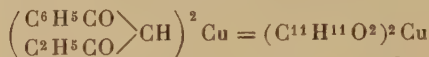
*Sel cuprique de l'acétylacétophénone*



ond à 191°-192°.

*Analyse.* — C pour 100 : 62,45; calculé 62,40. H pour 100 : 4,85; calculé 4,68. Cu 16,02; calculé 16,28.

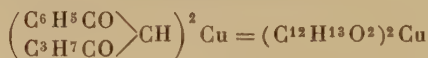
*Sel cuprique de la propionylacétophénone*



fond à 152° (Moureu et Brachin, 148°-149°).

*Analyse.* — C pour 100 : 64,22; calculé 63,85. H pour 100 5,24; calculé 5,32. Cu pour 100 : 15,06; calculé 15,35.

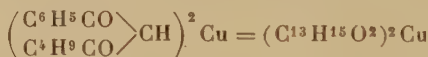
*Sel cuprique de la butyrylacétophénone*



fond à 132°.

*Analyse.* — C pour 100 : 64,82; calculé 65,23. H pour 100 : 6,06; calculé 5,89. Cu pour 100 : 14,09; calculé 14,38.

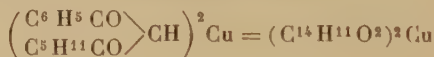
*Sel cuprique de l'isovalérylacétophénone*



fond à 105°-106.

*Analyse.* — C pour 100 : 66,75; calculé 66,45. H pour 100 : 6,58; calculé 6,39. Cu pour 100 : 13,28; calculé 13,63.

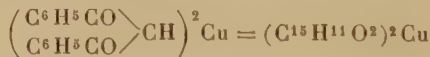
*Sel cuprique de la caproylacétophénone*



fond à 109°-110°.

*Analyse.* — C pour 100 : 67,57; Calculé 67,53. H pour 100 : 6,95; calculé 6,87. Cu pour 100 : 12,46; calculé 12,86.

*Sel cuprique de la benzoylacétophénone*

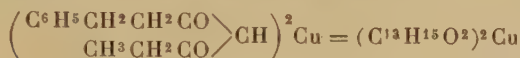


fond à 325° au bloc Maquenne avec décomposition. Ce sel

est pratiquement insoluble dans tous les solvants usuels, on l'obtient amorphe par le procédé indiqué plus haut. Je n'ai pas pu réussir à le faire cristalliser. L'analyse montre cependant qu'on a affaire à un produit pur.

*Analyse.* — C pour 100 : 70,64; calculé 70,66. H pour 100 : 4,60; calculé 4,32. Cu pour 100 : 12,23; calculé 12,46.

*Sel cuprique de la propionylphénylbutanone*

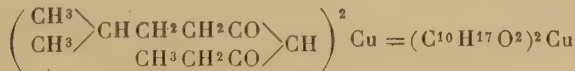


fond à 168°.

*Analyse.* — Cu pour 100 : 13,31; calculé 13,63.

Les dosages de carbone et d'hydrogène ont été faits sur la dicétone dont on trouvera plus loin les propriétés.

*Sel cuprique de la méthylpropionylhexanone*



fond à 124°.

*Analyse.* — Cu pour 100 : 15,52; calculé 15,94.

Ces deux derniers sels ont une belle couleur bleu hussard; les sels des six autres cétones sont verts.

*β-dicétones.* → On peut extraire facilement les β-dicétones de leurs combinaisons cupriques. Il suffit, pour cela, de mettre ces dernières en suspension dans l'acide chlorhydrique étendu et d'agiter le mélange avec de l'éther. Le cuivre reste dans la solution aqueuse. La solution éthérée, séchée et distillée, fournit d'emblée un produit pur. J'ai obtenu ainsi les huit dicétones correspondant aux huit sels de cuivre précédents.

| Noms.                     | Formules.                                                                              | Points.<br>d'ébullition. | Points<br>de<br>fusion. |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Acétylacétophénone.....   | $C^6H^5-CO-CH^2-CO-CH^3$                                                               | » » » <sup>mm</sup>      | 60°                     |
| Propionylacétophénone...  | $C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^2H^5$                                                             | 153-155/16               | »                       |
| Butyrylacétophénone.....  | $C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^3H^7$                                                             | 165-166/14               | »                       |
| Isovalérylacétophénone... | $C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^4H^9$                                                             | 166-167/15               | »                       |
| Caproylacétophénone.....  | $C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^5H^{11}$                                                          | 189-190/20               | 20                      |
| Benzoylacétophénone.....  | $C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5$                                                             | »                        | 81                      |
| Propionylphénylbutanone.  | $C^6H^5-CH^2-CH^2-CO$<br>$-CH^2-CO-C^2H^5$                                             | 166/13                   | »                       |
| Méthylpropionylhexanone.  | $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH-CH^2-CH^2CO$<br>$-CH^2-CO-C^2H^5$ | 106/14                   | »                       |

Les six premières de ces dicétones étaient déjà connues; Claisen, Stylos (1) en avaient préparé quatre. Moureu et Delange (2) avaient obtenu la caproylacétophénone en hydratant par l'acide sulfurique le benzoylœnanthylidène



Le caproylphénylacétylène  $C^6H^5-C \equiv C-CO-C^5H^{11}$ , isomère du benzoylœnanthylidène, devait conduire à la même *b*-dicétone. C'est en effet ce que j'ai constaté. Moureu et Delange indiquent comme point d'ébullition 185°-186° sous 15<sup>mm</sup> pour le produit qu'ils ont préparé. J'ai reconnu en outre que ce composé est susceptible de cristalliser par refroidissement et fond ensuite à + 20°.

Les deux dernières dicétones n'étaient pas connues :

#### *Propionylphénylbutanone*



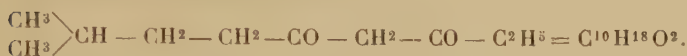
C'est un liquide incolore, de densité 1,0460 à 0°, bouillant à 166° sous 13<sup>mm</sup>.

(1) *Berichte*, t. XX, p. 665 et 2181.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXV, p. 307.

*Analyse.* — C pour 100 : 76,18; calculé 76,47. H pour 100 : 7,47; calculé 7,85.

*Méthylpropionylhexanone*



C'est un liquide assez fluide, incolore, de densité 0,9262 à 0°, bouillant à 106° sous 14<sup>mm</sup>.

*Analyse.* — C pour 100 : 70,65; calculé 70,58. H pour 100 : 10,77; calculé 10,60.

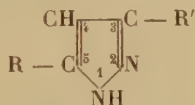
II.

ACTION DE L'HYDRAZINE SUR LES AMINOCÉTONES ÉTHYLÉNIQUES  
β-SUBSTITUÉES.

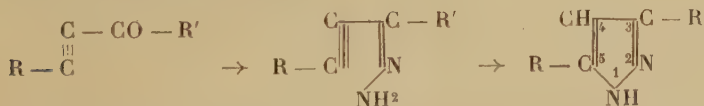
En étudiant l'action de l'hydrazine sur les cétones acétyléniques  $\text{R}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CO}-\text{R}'$ , Moureu et Brachin <sup>(1)</sup> ont montré qu'elles se comportent comme les β-dicétones



et fournissent des pyrazols disubstitués 3.5

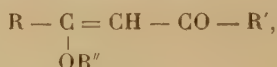


La réaction se produit en deux phases : la fonction cétone est d'abord transformée en fonction hydrazone, puis le groupement  $\text{NH}^2$  resté libre se fixe sur la triple liaison, d'après le schéma

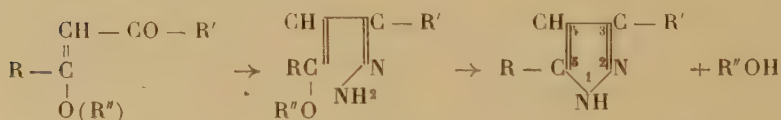


(<sup>1</sup>) *Loc. cit.*

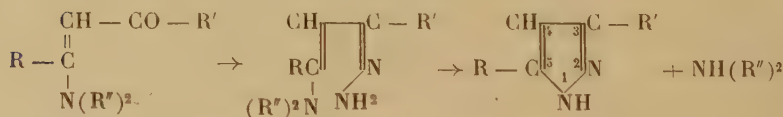
Moureu et Brachin (1) ont montré en outre que les cétones éthyléniques  $\beta$ -oxyalcoylées et  $\beta$ -oxyphénylées



qu'ils ont obtenues par fixation des phénols et des alcools sodés sur les cétones acétyléniques, donnent également avec l'hydrazine, les mêmes pyrazols disubstitués 3.5. La fonction cétonique étant transformée en fonction hydrazone, le groupement  $\text{—NH}^2$  resté libre chasse de la place qu'il occupe le reste oxyalcoyle ou oxyphényle  $\text{—OR}''$ , il y a mise en liberté d'alcool ou de phénol et fermeture de l'anneau pyrazolique



Les aminocétones éthyléniques  $\beta$ -substituées réagissent avec l'hydrazine d'après un processus tout à fait comparable. Il y a formation d'une hydrazone, départ de l'amine primitivement fixée sur la triple liaison et formation des mêmes pyrazols disubstitués 3.5



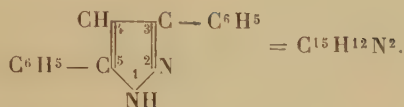
La réaction est très régulière; si l'amine qui se détache est suffisamment volatile, on peut la récupérer par distillation en la recueillant dans une solution d'acide chlorhydrique; on peut ensuite la caractériser par l'identification de son chlorhydrate.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXIII, p. 147.





*Diphényl-3.5-pyrazol*



Préparé, dans les mêmes conditions que les précédents, à partir du diéthylaminobenzoylstyrolène. Il fond à 199°-200°, chiffre conforme aux données de Knorr et Duden <sup>(1)</sup> et de Moureu et Brachin.

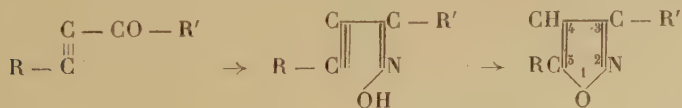
*Dosage d'azote* : N pour 100 12,84; calculé 12,72.

Dans les deux cas où l'amine mise en liberté était la diéthylamine, j'ai pu, par distillation, en recueillir une certaine quantité à l'état pur et la caractériser par le point de fusion de son chlorhydrate.

III.

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE SUR LES AMINOCÉTONES ÉTHYLÉNIQUES  
β-SUBSTITUÉES.

Les cétones acétyléniques donnent en réagissant sur l'hydroxylamine, par transposition moléculaire avec fermeture de chaîne des oxymes d'abord formées, des isoxazols disubstitués 3.5 identiques à ceux que fournissent les dicétones β. Le processus de la réaction est le suivant :

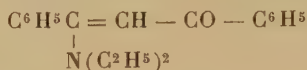


Les cétones éthyléniques β-oxyalcoylées ou phénylées  $\text{R} - \text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{R}'$  conduisent aux mêmes composés. Il y a perte d'une molécule d'alcool ou de phénol et tout

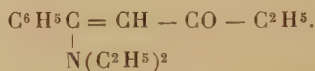
<sup>(1)</sup> *Berichte*, t. XXV, p. 115.

se passe comme si l'on était parti des cétones acétyléniques elles-mêmes <sup>(1)</sup>.

Les aminocétones éthyléniques  $\beta$ -substituées, mises à réagir avec l'hydroxylamine, m'ont conduit à des résultats qui paraissent assez peu comparables à ceux que j'ai obtenus avec l'hydrazine. Mes essais ont porté sur deux cas seulement : le diéthylaminobenzoylstyrolène



et le diéthylaminopropionylstyrolène



J'ai fait bouillir pendant 10 heures, à reflux, la solution alcoolique de l'aminocétone avec le mélange de Crismer <sup>(2)</sup> (oxyde de zinc et chlorhydrate d'hydroxylamine) employé en excès (une fois et demie la quantité théorique). On verse dans l'eau le mélange et l'on épuise à l'éther. Après dessiccation de la solution éthérée et évaporation du solvant, on obtient, dans l'un et l'autre cas, un résidu cristallisé constitué par un mélange de plusieurs composés.

*Hydroxylamine et diéthylaminobenzoylstyrolène.* — Le produit obtenu en partant du diéthylaminobenzoylstyrolène a été repris par le benzène pur à l'ébullition; il est resté un léger résidu pulvérulent insoluble dans ce véhicule. Ce premier produit, chauffé dans un tube capillaire au bain d'acide sulfurique, fond à 190° en se décomposant; on observe, à cette température, un violent dégagement gazeux, qui projette le corps fondu jusqu'en haut du tube. La faible quantité obtenue (5<sup>es</sup> à 10<sup>es</sup>) ne m'a pas permis d'identifier ce corps.

<sup>(1)</sup> MOUREU et BRACHIN, *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, p. 343.

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. III, p. 114.



pondant à aucun des composés dont on pouvait prévoir la formation.

*Hydroxylamine et diéthylaminopropionylstyrolène.* — Le diéthylaminopropionylstyrolène m'a donné des résultats tout aussi compliqués.

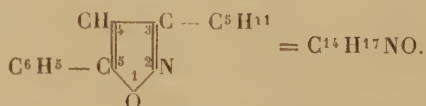
Le produit de la réaction, d'abord liquide, a cristallisé après plusieurs semaines en une masse un peu pâteuse, contenant une huile que j'ai éliminée par essorage sur une plaque poreuse. Après de très laborieuses cristallisations, j'ai pu séparer deux composés différents : l'un, peu abondant, fond à 95°; l'autre, qui paraît être le produit principal de la réaction, fond à 125°-126°. Il est très difficile à purifier, et ce n'est qu'après un nombre considérable de cristallisations que j'ai pu l'obtenir fondant invariablement à la température indiquée.

Moureau et Brachin ont décrit l'éthyl-3-phény-5-isoxazol comme un composé liquide bouillant à 157°-158° sous 18mm; peut-être le produit liquide que j'ai séparé par essorage est-il le même corps, j'en ai recueilli trop peu pour pouvoir l'identifier.

La complexité des résultats que j'ai obtenus m'a fait remettre à plus tard l'étude complète de l'action de l'hydroxylamine sur les aminocétone éthyliques  $\beta$ -substituées.

Avant de terminer ce qui a trait à l'hydrazine et à l'hydroxylamine, je décrirai trois composés nouveaux que j'ai obtenus à partir du caproylphénylacétylène et de l'isovalérylphénylacétylène : l'amyl-3-phényl-5-isoxazol, l'isobutyl-3-phényl-5-isoxazol, l'amyl-3-phényl-5-pyrazol.

*Amyl-3-phényl-5-isoxazol*

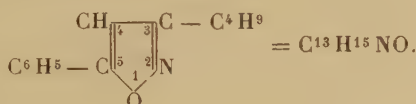


On chauffe à reflux pendant 6 heures, 8<sup>g</sup> de caproyl-

phénylacétylène dissous dans 60<sup>cm³</sup> d'alcool à 70° avec 4<sup>g</sup> de chlorhydrate d'hydroxylamine et 8<sup>g</sup> de carbonate de potasse préalablement dissous dans 10<sup>cm³</sup> d'eau. Après refroidissement, on verse le tout dans l'eau, on épuise à l'éther, on sèche les liquides étherés sur du chlorure de calcium, on évapore l'éther, et l'on distille le résidu dans le vide. On recueille, à 186°-187° sous 13<sup>mm</sup>, 7<sup>g</sup> environ d'une huile incolore, qui cristallise spontanément. Le produit cristallisé est légèrement coloré en blanc crème, il fond à 25°-26°; il ne régénère pas d'hydroxylamine quand on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu.

*Analyse* : C pour 100 77,86; calculé 78,14. H pour 100 8,12; calculé 7,91. N pour 100 6,49; calculé 6,51.

*Isobutyl-3-phényl-5-isoxazol*

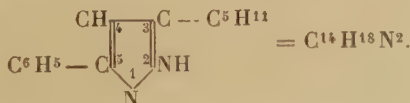


La préparation est calquée sur la précédente. On emploie, pour la même quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine, 7<sup>g</sup>,50 d'isovalérylphénylacétylène.

On obtient 6<sup>g</sup> d'une huile à peine colorée, passant, à la deuxième rectification, à 172° sous 13<sup>mm</sup>, et ne régénérant pas d'hydroxylamine quand on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu.

*Analyse* : C pour 100 77,15; calculé 77,61. H pour 100 7,69; calculé 7,47. N pour 100 6,92; calculé 6,96.

*Amyl-3-phényl-5-pyrazol*



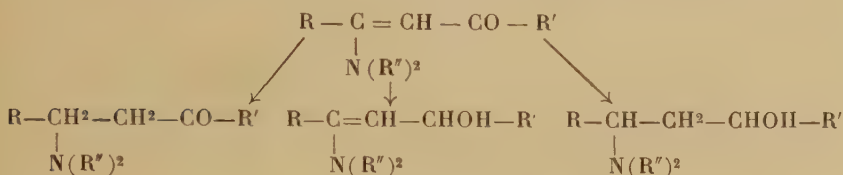
On fait bouillir à reflux pendant 6 heures 8<sup>g</sup> de caproylphénylacétylène dissous dans 60<sup>cm³</sup> d'alcool à 70° avec 6<sup>g</sup>



IV.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LES AMINOCÉTONES ÉTHYLÉNIQUES  
β-SUBSTITUÉES.

L'hydrogénation des aminocétones éthyléniques pourrait, théoriquement, conduire à trois séries de composés :



Les diverses tentatives que j'ai faites ne m'ont encore donné que des résultats peu encourageants. Le sodium agissant sur la solution alcoolique des corps à hydrogéner, l'amalgame de sodium, agissant dans les mêmes conditions, séparent quantitativement l'amine de sa combinaison, au point qu'on peut en opérer très exactement le dosage par distillation, en la recevant dans une solution acide titrée.

L'emploi de l'amalgame d'aluminium m'a donné des résultats identiques, bien que l'opération soit faite, cette fois en milieu neutre. Le produit, extrait de la solution alcoolique après la réaction, bout mal; on en récupère fort peu, il se résinifie en grande partie si on le distille dans le vide. Le produit initial, étant d'un accès difficile, je n'ai pas poursuivi l'étude de cette réaction.

Il était toutefois intéressant de signaler que l'hydrogène, comme la plupart des autres réactifs, sépare les amines de leurs combinaisons avec les cétones acétyléniques.

Je compte tenter ultérieurement l'action de l'hydrogène en présence du noir de platine, employé comme catalyseur, d'après l'élégante méthode indiquée par

Willtäter <sup>(1)</sup>. Lespieau <sup>(2)</sup> l'a déjà appliquée à la transformation des glycols acétyléniques



en glycols saturés. Vavon <sup>(3)</sup> a, ces derniers temps, montré tout le parti qu'on peut tirer de ce procédé, qui est applicable aux molécules les plus délicates.

### Résumé et conclusions.

Les résultats que je crois avoir établis dans le présent travail sont les suivants :

1<sup>o</sup> En apportant quelques modifications à la préparation du phénylacétylène à partir de l'éthylbenzène, j'ai pu en améliorer le rendement d'une façon assez sensible et l'élever jusqu'à 60 pour 100 environ.

2<sup>o</sup> J'ai montré que l'obtention relativement facile des carbures allyliques  $R - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$ , par condensation du bromure ou de l'iodure d'allyle avec les composés organométalliques de Grignard, ouvre une voie d'accès nouvelle vers les carbures acétyléniques vrais. Ces composés étaient, à quelques exceptions près, restés, jusqu'aujourd'hui, des corps assez rares. J'ai pu en obtenir deux nouveaux : le phénylbutine



et l'isoheptine



<sup>(1)</sup> *Berichte*, t. XLI, p. 1475.

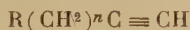
<sup>(2)</sup> *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, t. CL, p. 1726; t. CLIV, p. 886.

<sup>(3)</sup> *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. XVI, p. 256; *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, t. CLIV, p. 359.

On sait, depuis les travaux de Moureu et de ses élèves, tout l'intérêt que présentent ces molécules grâce à la plasticité remarquable que possèdent leurs dérivés sodés  $R-C \equiv C Na$ . Un carbure acétylénique vrai, obtenu dans des conditions de facilité suffisantes, ouvre la voie vers une série d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, d'acides, de nitriles, etc., à fonction acétylénique.

3° J'ai repris l'étude de la préparation des cétones acétyléniques  $R-C \equiv C-CO-R'$ , et j'ai montré qu'on les obtient souvent d'une manière plus avantageuse en condensant avec les carbures acétyléniques sodés ou potassés les bromures d'acides au lieu des chlorures. J'en ai préparé six à partir du phénylacétylène. Pour certaines d'entre elles (acétyl et benzoylphénylacétylène), la préparation, qui était restée difficile, a été considérablement améliorée; d'autres (isovaléryl et caproylphénylacétylène) étaient inconnues.

4° Les carbures acétyléniques de la forme



(avec R aromatique ou aliphatique) réagissent plus facilement et plus complètement sur le potassium que sur le sodium. C'est à partir des dérivés potassés



et



que j'ai pu préparer, avec un rendement acceptable, le propionylphénylbutine



et le propionylisoheptine



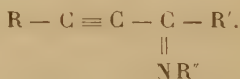
Comme les deux carbures dont elles dérivent, ces deux cétones n'avaient pas encore été préparées.

5° J'ai montré que le groupement cétonique  $\text{—CO—}$  placé au voisinage de la liaison acétylénique  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  lui confère la propriété de fixer les amines primaires et secondaires, pour donner des aminocétones éthyléniques  $\beta$ -substituées



et j'ai préparé à l'état de pureté dix de ces combinaisons.

La réaction, très régulière avec les amines secondaires, l'est beaucoup moins avec les amines primaires, et ne fournit que dans quelques cas particuliers aux composés ci-dessus; le plus souvent, elle s'accompagne de la mise en liberté d'eau et semble conduire à des imines acétyléniques



composés qui paraissent très instables et noircissent rapidement à l'air.

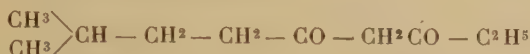
6° J'ai étudié les propriétés chimiques des aminocétones éthyléniques ainsi obtenues. J'ai pu constater que l'amine n'est pas solidement fixée sur la triple liaison et s'en détache sous l'influence de divers réactifs.

a. Avec les acides étendus, l'amine, sollicitée par une affinité plus grande, forme un sel qu'on peut facilement caractériser; la triple liaison fixe les éléments de l'eau pour donner une  $\beta$ -dicétone. Cette réaction constitue une nouvelle méthode d'obtention de ces derniers composés; elle m'a permis d'en préparer huit avec les huit sels de cuivre correspondants. Deux de ces dicétones, la phénylpropio-

nylbutanone

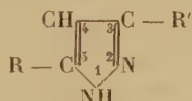


et la méthylpropionylhexanone



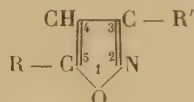
étaient inconnues.

b. Avec l'hydrazine, la formation normale d'une hydrazone est aussitôt suivie d'une deuxième réaction. Celui des deux groupements  $\text{NH}^2$  qui est resté libre chasse l'amine fixée sur la triple liaison et vient occuper sa place. On obtient ainsi des pyrazols bisubstitués 3.5



tout comme si l'on était parti des cétones acétyléniques elles-mêmes.

c. L'hydroxylamine donne des résultats différents. Le groupement OH, resté libre après la transformation de la fonction cétoné en oxyme, ne déplace que partiellement l'amine pour donner un isoxazol disubstitué 3.5



Les produits de la réaction sont multiples, je reviendrai ultérieurement sur leur étude.

d. L'hydrogène, enfin, chasse également l'amine de la place qu'elle occupe. Les méthodes que j'ai employées ne m'ont pas permis d'obtenir une hydrogénation régulière du reste de la molécule. J'espère pouvoir atteindre ce résultat en appliquant le procédé de Willstätter (action de l'hydrogène en présence du noir de platine comme catalyseur).

7<sup>o</sup> Accessoirement, j'ai préparé, au cours de ce travail, par des méthodes déjà connues, quelques composés nouveaux :

Le bromure de caproyle;  
L'isobutyl-3-phényl-5-isoxazol;  
L'amyl-3-phényl-5-isoxazol;  
L'amyl-3-phényl-5-pyrazol;  
L'isoheptène.

J'ai préparé également par des procédés nouveaux, deux composés anciennement décrits :

Le  $\Delta$ -3-phénylbutène;  
L'acide isovalérique exempt de pouvoir rotatoire.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 8 octobre 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 8 octobre 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



---

## SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

Chaleur de combustion de quelques composés acétyléniques.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 8 octobre 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 8 octobre 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.





---

50660 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.  
Quai des Grands-Augustins, 55.

---